

G. H. Warren Meyer

FORTSCHRITTE

30. V. 57.

DER

26-28

MINERALOGIE

Herausgegeben

von der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft

unter der Redaktion von

Dr. W. Kleber

Professor an der Universität Bonn

28. Band

(Jahrgang 1949)

Heft 2

Mit 13 Figuren und mehreren Tabellen im Text



STUTT GART 1951

E. SCHWEIZERBART'SCHE VERLAGSBUCHHANDLUNG
(ERWIN NÄGELE)

Die „Fortschritte der Mineralogie“ werden von der „Deutschen Mineralogischen Gesellschaft (e. V.)“ herausgegeben, deren Zweck es ist, Mineralogie, Kristallographie, Kristallchemie, Kristallphysik, Petrographie, Lagerstättenkunde und Geochemie in Lehre und Forschung zu fördern und die persönlichen und wissenschaftlichen Beziehungen der Mitglieder zueinander zu pflegen. Innerhalb der DMG besteht eine besondere „Sektion für Kristallkunde“. Mitglieder der DMG können alle Personen werden, die sich mit Mineralogie, Lagerstättenkunde und Geochemie oder verwandten Gebieten beschäftigen. Jedes Mitglied kann sich für Zugehörigkeit zur Sektion für Kristallkunde entscheiden.

Der Mitgliedsbeitrag, für den jeweils ein Jahresband der „Fortschritte“ geliefert wird, ist für das Geschäftsjahr 1951 auf DM 15.— (für Studenten auf 7.50 DM) festgesetzt worden (Konto der DMG 1670 bei der Sparkasse Krefeld, Hauptzweigstelle Krefeld-Ürdingen, Postscheckkonto der Sparkasse: Köln 200 64).

FORTSCHRITTE DER MINERALOGIE

Herausgegeben
von der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft
unter der Redaktion von

Dr. W. Kleber

Professor an der Universität Bonn

28. Band
(Jahrgang 1949)

Mit 26 Abbildungen und mehreren Tabellen im Text sowie 3 Beilagen



STUTTGART 1951
E. SCHWEIZERBART'SCHE VERLAGSBUCHHANDLUNG
(ERWIN NÄGELE)

Alle Rechte vorbehalten

Printed in Germany

Gedruckt mit Unterstützung
der Notgemeinschaft der
Deutschen Wissenschaft

Bd. 28. Heft 1 (S. 1—94 und Anhang S. 1—4) ausgegeben im Dezember 1950

Bd. 28. Heft 2 (S. 95—202) ausgegeben im Mai 1951

Druck von Ernst Klett, Stuttgart

Inhaltsverzeichnis

Allgemeines

	Seite
Bericht über die 27. Jahresversammlung und Tagung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft vom 29. August bis 6. September 1949 in Freiburg/Br.	1

Nachruf

MAX SCHWARZMANN — in memoriam von W. KLEBER	7
---	---

Festvortrag

PAUL NIGGLI, Bemerkungen zur endogenen Gesteinsbildung, besonders im Schwarzwald	9
--	---

Referate und Diskussionsbemerkungen

W. BORCHERT, Photometrie von Dünnschliffen	21
O. H. ERDMANNSDÖRFFER, Die Rolle der Endoblastese im Granit	22
FR. HEGEMANN, Zur Kristallchemie einiger Eisenminerale	26
E. HELLNER, Die Struktur des CaSiI	28
D. HOENES, Kriterien für die genetischen Typen der variskischen Magmatite des südlichen Schwarzwaldes	29
H. JAGODZINSKI, Zur Frage der kristallchemischen Bedeutung der verschiedenen Karborundstrukturen	32
K. JASMUND, Texturaufnahmen von blättchenförmigen Mineralien kolloider Größenordnung in einer DEBYE-SCHERRER-Kamera	34
J. LEONHARDT und W. BERDESINSKI, Zur laugenfreien Synthese von Salzmineralien	35
M. TH. MACKOWSKY, Neuere Anschauungen über den Inkohlungsvergang	38
K. R. MEHNERT, Stoffhaushalt und Aggregatzustand als Kriterien für die Entstehung anatektischer und magmatischer Gesteine des mittleren Schwarzwaldes	47
R. MOSEBACH, Methodisch wichtige Beziehungen zwischen Gangunterschieden und optischen Konstanten in Dünnschliffen anisotroper Minerale	50
H. MÜLLER, Umwandlungsanomalien beim Zinksulfid	58
A. NEUHAUS, Zur Reaktionskinetik der orientierten Abscheidungen	58
E. PREUSS, Der Meteorit von Oldenburg	63

	Seite
E. PUFFE, Mineralfolge auf den Lagerstätten und Atombau	64
O. E. RADCZEWSKI, Sedimentpetrographische Untersuchungen am Neuroder Schiefertou	68
P. RAMDOHR, Neue Erzminerale	69
G. REIN, Über Essexite und Tephrite des zentralen Kaiserstuhls und deren Umwandlungsprodukte	70
S. RÖSCH, Über Polarisationsfarbenmeßgeräte	72
G. SILBERSTEIN, Berechnung über Assimilation am Kontakt des Granitits von Quérigut in den französischen Pyrenäen	74
K. SPANGENBERG, Sinterprodukte aus dem System $\text{CaO} - (\text{Mg, Fe})\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$	76
— Eine neue Lagerstätte mit hydrosilikatischem Nickelerz von Krems bei Budweis (Böhmen)	78
G. TRÖMEL und H. MÖLLER, Röntgenaufnahmen des Calciumorthosilikats Ca_2SiO_4 bei Temperaturen bis 1500°C	80
G. TRÖMEL und B. WINKHAUS, Die kristallchemischen Beziehungen zwischen Aluminiumorthophosphat AlPO_4 und Siliciumdioxid SiO_2	82
A. WILKE, Ein einfaches Mikroskop-Refraktometer für Flüssigkeiten, besonders für das Einbettungsverfahren	84
Exkursionen	86

Mitteilungen

S. RÖSCH, Bilder-Archiv der D.M.G.	89
W. FLÖRKE, Bericht über Kurse zur Lehrerfortbildung und Lehrplanarbeit — als Beispiel und zur Nachahmung	90
Bericht über das Treffen der Northwest-Gruppe der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft am 24./25. 2. 1950 in Köln	92
Satzungsänderungen der D.M.G. vom 25. 8. 1950	93

Abhandlungen

H. JAGODZINSKI, Das Problem der Ordnungs-Unordnungsübergänge in Kristallen	95
W. KLEBER und B. WINKHAUS, Homöo- und Isotypiebeziehungen der Phosphat-Klasse	175

Anhang

Mitgliederverzeichnis der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft: Änderungen und Neuaufnahmen	
---	--

Das Problem der Ordnungs—Unordnungs- übergänge in Kristallen

Von

H. JAGODZINSKI

Marburg

Mit 13 Figuren und 2 Tabellen im Text

Inhaltsübersicht

	Seite
I. Einleitung.	95
II. Die Theorien der Ordnungs—Unordnungsübergänge.	99
1. Die Fernordnungstheorie von BRAGG und WILLIAMS	99
2. Die exakte Lösung des eindimensionalen Modells mit Hilfe der Wechsel- wirkungsenergien der nächsten Nachbarn	104
3. Das BETHE'sche Näherungsverfahren	107
4. KIRKWOOD's Semi-Invariantenmethode	112
5. Die quasichemische Methode	119
6. Die Methode der Cluster-Integrale	129
7. Ein kinetischer Ansatz für das Entmischungsproblem	137
8. Die gruppentheoretische Methode der Fehlordnung.	144
III. Fehlordnung und Röntgenbeugungsproblem	155
1. Allgemeine Gleichung für dreidimensionale Fehlordnung	155
2. Zweidimensionale Fehlordnung	157
3. Eindimensionale Fehlordnung, Berechnung eines Spezialfalles	158
4. Vergleich mit experimentellen Ergebnissen	165
IV. Zusammenfassung	172
V. Literatur	173

I. Einleitung

Das Problem der Ordnungs—Unordnungsübergänge gehört zu den interessantesten der Kristallstrukturforschung und ist im Verlauf der Entwicklung besonders der vergangenen zwanzig Jahre von vielen Autoren sowohl experimentell als auch theoretisch untersucht worden. Viele physikalische und physikalisch-chemische Eigenschaften der Kristalle sind weitgehend vom Ordnungszustand abhängig, und da die damit verbundenen Fragen nicht nur vom wissenschaftlichen, sondern auch vom technischen Standpunkt sehr wichtig sind, ist es kein Wunder, daß auch in den Kriegsjahren eingehende Untersuchungen ausgeführt wurden. Insgesamt gesehen

bilden aber alle theoretischen und experimentellen Ergebnisse ein sehr inhomogenes Gebiet, und es ist deshalb nicht ganz leicht, das ganze vorliegende Material einheitlich zusammengefaßt darzustellen. Hinzu kommt noch, daß ein großer Teil der vorliegenden Arbeiten in oder unmittelbar nach dem Kriege im Ausland erschienen und somit dem deutschen Leser nicht leicht zugänglich sind. Es scheint deshalb notwendig, den ganzen Fragenkomplex einmal möglichst unter einheitlichen Gesichtspunkten darzustellen. Ich will aber dabei nicht das Ziel verfolgen, einen vollständigen Bericht über alle in dieses Gebiet fallenden Arbeiten zu geben. Das ist allein aus Raumgründen nicht möglich. Es kommt mir vielmehr darauf an, die bedeutendsten Fortschritte der theoretischen Untersuchungen kritisch zu beleuchten und vor allen Dingen die Grenzen ihrer Anwendbarkeit klar hervorzuheben. Die zahllosen experimentellen Ergebnisse werden hier nur gelegentlich herangezogen, um sie mit dem zu vergleichen, was die Theorie über den entsprechenden Fall aussagt.

Leider stößt die theoretische Bearbeitung des Gebietes auf große Schwierigkeiten nicht nur rein formal mathematischer, sondern auch begrifflicher Art. Ich habe deshalb angestrebt, überall den physikalischen Gedankengang so klar wie möglich herauszuheben und die Berechnungen nur so weit in den Text einzuarbeiten, wie sie mir zum Verständnis der großen Linie der vorliegenden Theorien notwendig erscheinen. Daß dies an einigen Stellen auf Kosten der mathematischen Exaktheit der Darstellung ging, bitte ich den mathematisch interessierten Leser mir zu verzeihen. Die Arbeit wird sehr durch einen von NIX und SHOCKLEY (1) veröffentlichten Bericht aller bis zum Jahre 1938 erschienenen Arbeiten über Ordnungs—Unordnungsübergänge in Legierungen erleichtert. Die Spezialisierung auf Legierungen ist kaum ein Nachteil, da sich fast alle bisherigen Untersuchungen auf dieses Gebiet beschränkten. Ich werde jedoch für den folgenden Bericht nicht die Kenntnis der Arbeit von NIX und SHOCKLEY voraussetzen, sondern die wichtigsten theoretischen Teile kurz zur Einführung darstellen. Das wird im Kapitel II, § 1, 3 und 4 getan werden; der Leser, der diese Arbeiten bereits bekannt sind, kann diesen Teil der Arbeit ruhig überspringen.

Während sich Kapitel II im wesentlichen mit Berichten über bereits erschienene Arbeiten befassen wird, soll im Kapitel III bei der Behandlung des röntgenographischen Beugungsproblems versucht werden, eine Brücke zu den Ergebnissen der statistischen Thermodynamik zu schlagen. In diesem Teil beschränkt sich diese Arbeit nicht auf reine Berichte, sondern es werden auch neue Gedankengänge und Berechnungen diskutiert, um abschätzen zu können, wie weit die Theorie mit dem Experiment im Einklang steht. Das Gebiet der sogenannten Rotationsumwandlungen wird hier nicht näher besprochen werden, weil die wichtigsten Fortschritte bereits vor dem Kriege erzielt wurden; vom theoretischen Standpunkt stehen hier die Verhältnisse in voller Analogie zu den in dieser Arbeit behandelten Problemen.

Schon bald nach der Eröffnung der fruchtbaren Periode der Erforschung der Struktur der Materie mittels Röntgenstrahlenbeugung ergab sich, daß der Bau der Kristalle bei weitem nicht so ideal sein konnte, wie man es sich ursprünglich vorgestellt hatte. Man führte den Begriff des Mosaik-

kristalls ein, entwarf Vorstellungen über randliche Störungen und mußte zur Klärung vieler physikalischer Eigenschaften auch Störstellen im Gitter annehmen. Erinnert sei hier nur an die schönen Untersuchungen der lichtelektrischen Leitfähigkeit, der Ionenleitfähigkeit, der Mischkristalle und ihrer Überstrukturen, des spezifischen Widerstandes, der Lichtabsorption usw. Daß solche Fehlstellen vorhanden sind, bedarf keiner Frage, lediglich die Art der in einem Problem vorliegenden Fehlstellen ist unter Umständen eine strittige Frage. Zur Klärung der experimentellen Ergebnisse haben sich bestimmte Vorstellungen entwickelt, die schließlich von WAGNER und SCHOTTKY (2) (3) (4) in ihren grundlegenden Arbeiten über die Theorie der geordneten Mischphasen ihren Niederschlag fanden. Sie gliederten die Fehlstellen in

- | | |
|--------------------------|----------------------|
| a) Fehlbesetzungen | (Substitutionstypus) |
| b) Leerstellen | (Subtraktionstypus) |
| c) Zwischengitterstellen | (Additionstypus) |

ein, wobei wohl die dazu entworfenen geometrischen Vorstellungen natürlich nur Modelle sind und in ihrer strengen Geometrie nicht genau genommen werden dürfen. Es soll hier nicht im einzelnen diskutiert werden, wie weit die einzelnen Vorstellungen im Kristall realisiert sind oder nicht. Sicher ist nur, daß es verschiedene Arten von Fehlstellen gibt, die sich in wesentlichen Punkten in ihrer Geometrie unterscheiden. — Erwähnt seien in diesem Zusammenhang noch die für die plastische Verformung so wichtigen Versetzungen der Atome in Metallen, die von BRAGG und NYE (5) mittels des bekannten Seifenblasenmodells auf elegante Weise evident gemacht wurden.

Es ist einleuchtend, daß eine Fehlstelle im Gitter ein energetisch ungünstiger Zustand ist, dessen Existenz im allgemeinen zwei Gründe haben kann:

1. Die Fehlstelle ist eine Folge der Temperaturbewegung der Atome oder Moleküle. (Die Wärmeschwingungen bringen in Abhängigkeit von ihrer Amplitude mehr oder weniger häufig die Energiedifferenz zur Bildung der Fehlstelle auf.)
2. Die Fehlstelle ist aus Gründen der geometrischen Schwierigkeiten nicht ohne weiteres aus dem Gitter zu entfernen, sei es, daß die Schwingungsenergie zu gering ist, um durch Platzwechsel der Atome einen Abbau der Fehlstelle zu bewirken, oder daß es Atome oder Moleküle gibt, die sich selbst oder in bezug auf ihre Umgebung mit der Geometrie des Gitters schlecht oder gar nicht vereinbaren lassen. Hierunter fallen also insbesondere auch die Randstörungen an Korngrenzen.

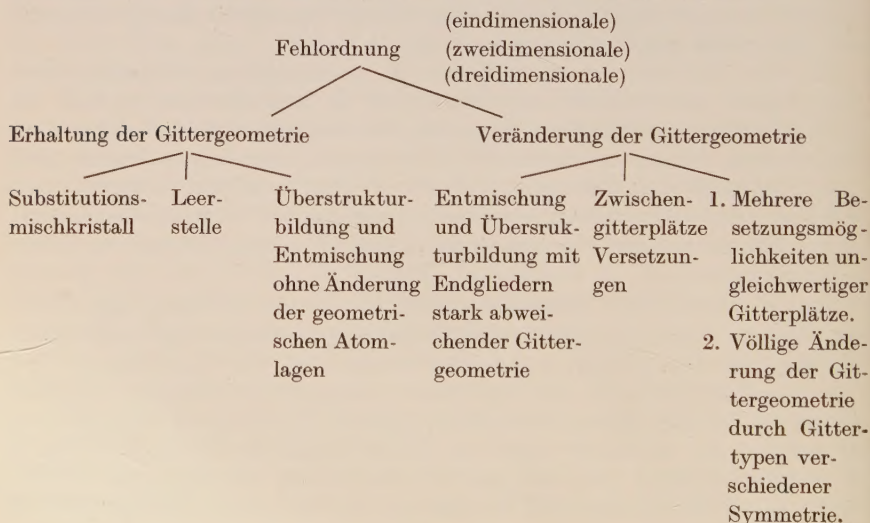
Ist die Anzahl der Fehlstellen gering zur Anzahl der möglichen Fehlbesetzungen, so kann man sie in erster Näherung als unabhängig voneinander ansetzen, und man gelangt mittels des BOLTZMANN'schen Gesetzes der Verknüpfung von Entropie und Wahrscheinlichkeit leicht zu einer einfachen Beziehung für den wahrscheinlichsten Zustand des Kristalls als Funktion der Temperatur. Ist das aber nicht der Fall, so müssen die Wechselwirkungen der Fehlbesetzungen untereinander zur Berechnung herangezogen werden. Damit führt die Fragestellung unmittelbar auf das Gebiet der sogenannten

kooperativen Erscheinungen, deren mathematische Behandlung nicht sehr einfach durchzuführen ist.

Die erste Entwicklung der Theorie der Fehlordnung, die von Autoren wie GORSKY (6), DEHLINGER und GRAF (7), WAGNER und SCHOTTKY (2) (3) (4), BORELIUS (8) eingeleitet wurden, ging zunächst von der klassischen Thermodynamik aus, in die das statistische Problem mehr oder weniger eingearbeitet wurde. Die Entwicklung, die schließlich in den klassischen Arbeiten von BRAGG und WILLIAMS (9) (10) (11) ihren Abschluß fand, kann aber heute weitgehend als überholt betrachtet werden; ihre Arbeitsweise, die Energie einer Fehlbesetzung unabhängig von den Schwankungen im Kristallinneren durch eine gemeinsame Funktion des Ordnungszustandes anzusetzen, dürfte dem tatsächlichen Zustand nur in den Grenzfällen der völligen Ordnung bzw. Unordnung nahekommen. Eine wirklich befriedigende Lösung kann man nur von der Statistik her erwarten. Solche Lösungen sind heute, wenn auch in etwas vereinfachter Form, herbeigeführt worden. Diese Methoden haben sich den klassischen thermodynamischen Verfahren als überlegen erwiesen, wenn auch die mathematische Behandlung der früheren Methoden sowie die Erstreckung der Berechnungen auf Nichtgleichgewichtszustände bedeutend einfacher sind. Da hier die Arbeiten von BRAGG und WILLIAMS zusammen mit den modernen Arbeiten diskutiert werden, kann an dieser Stelle verzichtet werden, auf die Zusammenhänge und die Unterschiede zwischen den beiden Vorstellungen näher einzugehen.

Ein strenges Einteilungsprinzip der verschiedenen Fehlordnungstypen ist eigentlich nicht zu geben; aber immerhin kann man auf Grund der vorliegenden experimentellen Ergebnisse gewisse idealisierte Typen annehmen; man muß sich jedoch immer klar darüber sein, daß sie in der Idealform kaum oder nur in seltenen Fällen anzutreffen sind. Tabelle 1 soll einen Überblick über die in Frage kommenden Arten geben:

Tab. 1: Einteilungsschema für Fehlordnungstypen



Fehlordnung kann im dreidimensionalen Kristall in einer, zwei oder drei Translationsrichtungen auftreten. Entsprechend wollen wir die Kristalle als ein-, zwei- oder dreidimensional fehlgeordnet ansehen. Eindimensional fehlgeordnet würde dann bedeuten, daß in zwei Translationsrichtungen strenge Ordnung (Netzebenen) herrscht, die dritte aber Fehlordnung aufweist. Wir kennen sehr viele praktische Beispiele dieser Art (Zinkblende—Wurtzit, SiC, Maucherit, organische Schichtstrukturen, Graphit usw.). Ein zweidimensional fehlgeordneter Kristall würde aus streng geordneten Ketten bestehen, deren Anordnung zueinander nach mehr oder weniger statistischen Prinzipien erfolgt. (Hierzu gehören Faserstrukturen, z. B. Chrysotil.) Wir unterscheiden in diesen drei Hauptgruppen nun zwischen

1. Fehlordnung unter strenger oder annähernder Erhaltung der Gittergeometrie und
2. Fehlordnung unter Störung der Gittergeometrie.

Diese Unterscheidung ist insofern besonders wichtig, weil jeder Unordnungsvorgang entscheidend von der Geometrie des Gitters bestimmt wird. Neigt z. B. ein bei hohen Temperaturen stabilisierter Mischkristall bei tieferen Temperaturen zur Entmischung oder Überstrukturbildung, so ist es von sehr einschneidender Bedeutung, ob die Überstruktur oder das Auszuscheidende mit der Geometrie des Gitters einigermaßen vergleichbar ist. Ist das nicht der Fall, so interessiert hier besonders die Kinetik des Vorganges, da die hohen zu überwindenden Potentialschwellen oft die Erreichung des stabilen Endzustandes verhindern. Diese Art der Entmischung hat eine große Bedeutung bei der Herstellung aushärtbarer Legierungen gewonnen, bei denen immer solche Verhältnisse vorliegen. Die Härtesteigerung wird dabei durch die Behinderung der Gleitfähigkeit der Kristalle infolge der Störstellen und den damit verknüpften Spannungen im Gitter hervorgerufen.

Im folgenden soll nun zunächst ein Überblick über die vorhandenen theoretischen Ansätze der Fehlordnung gegeben werden. Es kann kein Zweifel darüber bestehen, daß alle Ansätze nur dazu beitragen können, das charakteristische Verhalten des Übergangs zu erläutern; von einer quantitativen Anwendbarkeit kann nur in einzelnen Idealfällen die Rede sein. Trotzdem kommt diesen Theorien eine sehr hohe Bedeutung zu, weil sie das grundsätzliche Verhalten der physikalischen Eigenschaften richtig wiedergeben. Ich werde mich in der Darstellung nicht an die historische Entwicklung halten, sondern die verschiedenen theoretischen Methoden zeitlich unabhängig, dafür aber in sich geschlossen entwerfen.

II. Die Theorien der Ordnungs—Unordnungsübergänge

1. Die Fernordnungstheorie von BRAGG und WILLIAMS

BRAGG und WILLIAMS (9) (11) haben in sehr einfacher Weise eine Theorie entwickelt, die bereits weitgehende Aussagen zu machen gestattet. Sie beschränken ihre Untersuchungen in ihrer Anwendbarkeit auf Metalllegierungen.

Gegeben sei ein Gitter, das mit zwei Atomarten (A, B) besetzt ist, die zueinander in einem bestimmten stöchiometrischen Verhältnis, z. B. AB

oder AB_3 , stehen. Es wird angenommen, daß bei hohen Temperaturen der Kristall dem idealen Mischkristall sehr nahe kommt, während bei tiefen Temperaturen eine Neigung zur Überstrukturbildung besteht. Beim absoluten Nullpunkt ist der streng geordnete Kristall stabil; die A-Atome besetzen bestimmte Gitterplätze (a-Gitterplätze), desgleichen die B-Atome (b-Gitterplätze); (z. B. Atombesetzungen im NaCl- oder CsCl-Gittertyp). BRAGG und WILLIAMS setzten nun voraus, daß die A- und B-Atome „wissen“, welches für sie die „richtigen“ (a-, b-Gitterplätze) oder die „falschen“ (b-, a-Gitterplätze) sind. Weiterhin nehmen BRAGG und WILLIAMS an, daß die Gittergeometrie für alle möglichen Besetzungen nicht verändert wird. Nennen wir nun r_a den Bruchteil der A-Atome auf a-Plätzen und entsprechend r_b denjenigen der B-Atome auf b-Plätzen, so ist $1 - r_a$ und $1 - r_b$ der Bruchteil der A- bzw. B-Atome auf falschen (b- bzw. a-) Gitterplätzen. Mit F_a und F_b bezeichnen wir den Bruchteil der a- bzw. der b-Gitterplätze ($F_a + F_b = 1$). Haben wir rein zufällige Verteilung der A- und B-Atome, so befinden sich offenbar von den A-Atomen der Bruchteil F_a auf a- und F_b auf b-Gitterplätzen. Das gleiche gilt auch für die B-Atome. BRAGG und WILLIAMS definieren nun den Fernordnungsparameter S wie folgt:

$$(II, 1) \quad S = \frac{r_a - F_a}{1 - F_a} = \frac{r_b - F_b}{1 - F_b}.$$

Man sieht, daß unter Berücksichtigung der vorhin angestellten Betrachtungen für die zufällige Verteilung $S = 0$ und für die geordnete Verteilung $S = 1$ wird. Der Ordnungsgrad wird hier also durch die Anzahl der „falsch“-sitzenden A-Atome definiert, damit ist natürlich auch die Anzahl der Fehlbesetzungen für die B-Atome festgelegt.

Die weitere Aufgabe ist nun, die Kristallenergie E als Funktion des Ordnungsstandes S abzuleiten ($E = E(S)$). Diese Aufgabe wird von BRAGG und WILLIAMS nicht exakt gelöst, sondern durch einen Lösungsansatz ersetzt, den sie wie folgt begründen: Im völlig ungeordneten Zustand, bei dem also die Unterscheidung zwischen richtigen und falschen Gitterplätzen keinen Sinn mehr hat, wird durch die Umbesetzung eines A-Atoms von einem a- auf einen b-Platz kein Energieaufwand benötigt (abgesehen von der Energie zur Überwindung der Potentialschwelle eines Platzwechsels, die ja nach Beendigung des Platzwechsels wieder gewonnen wird). Im geordneten Zustand dagegen muß die Arbeit V_0 geleistet werden, um eine Fehlbesetzung durchzuführen. Der Zusammenhang der aufzuwendenden Arbeit V für einen Zwischenzustand der Ordnung S wird nun von BRAGG und WILLIAMS durch den Ansatz

$$(II, 2) \quad V = V_0 S$$

definiert. Es soll hier davon Abstand genommen werden, über die Zulässigkeit dieses Verfahrens zu diskutieren. Sicher ist, daß V , ausgehend von 0, V_0 auf irgendeinem Wege in Abhängigkeit von S erreicht, der sicher keinen sehr komplizierten Funktionszusammenhang zeigen wird. Da in dieser Theorie nur die qualitativen Ergebnisse interessieren, ist die genaue Kenntnis dieses Zusammenhanges ziemlich belanglos.

Die Berechnung der Energie kann nun in einfacher Weise erfolgen, in dem man sich überlegt, wie viele neue Fehlbesetzungen vorgenommen werden müssen, um den Ordnungszustand S um dS zu verändern. Haben wir insgesamt N A- und B-Atome (also auch Gitterplätze) im Gitter, so ist, weil mit einer Fehlbesetzung immer ein Paar verändert werden muß, die Anzahl der Fehlbesetzungen gleich $N F_a (1 - r_a)$. Ausgedrückt durch S ergibt das gemäß (II, 1)

$$N F_a (1 - r_a) = N F_a [1 - F_a - (1 - F_a) S] = N F_a [F_b (1 - S)].$$

Nach S differenziert, erhalten wir

$$d [N F_a (1 - r_a)] = - N F_a (1 - F_a) dS = - N F_a F_b dS.$$

Anwendung von Gleichung (II, 2) ergibt für dE

$$dE = - N V_0 F_a F_b S dS.$$

Daraus gewinnt man durch Integration von $S = 1$ bis S

$$(II, 3) \quad E(S) = \frac{1}{2} N V_0 F_a F_b (1 - S^2),$$

mit $E(0) = E_0 = \frac{1}{2} N V_0 F_a F_b$ wird Gleichung (II, 3)

$$(II, 4) \quad E(S) = E_0 (1 - S^2).$$

Damit ist das erste Problem, die Auffindung der Kristallenergie als Funktion des Ordnungszustandes, als gelöst zu betrachten. Die zweite Aufgabe besteht nun darin, den für eine bestimmte Temperatur T wahrscheinlichsten Ordnungszustand des Kristalls zu ermitteln. Man erreicht die hierzu notwendige Bedingungsgleichung am einfachsten über das Minimum der freien Energie F , das ja die Bedingung für das thermodynamische Gleichgewicht darstellt. F ist definiert durch

$$(II, 5) \quad F(S, T) = E(S) - T \Phi(S),$$

wobei $\Phi(S)$ die Entropie des Ordnungszustandes darstellt. $\Phi(S)$ ist nun mit der Wahrscheinlichkeit $W(S)$ des Ordnungszustandes durch die BOLTZMANN'sche Beziehung

$$\Phi(S) = k \ln W(S)$$

verknüpft. $W(S)$ läßt sich aber leicht mit Hilfe der bekannten kombinatorischen Formen ermitteln, wenn man die A- und B-Atome alle möglichen Permutationen auf den richtigen und falschen Plätzen durchlaufen läßt und bedenkt, daß die Permutationen der „richtigen“ und „falschen“ A-, B-Atome unter sich keine neue Anordnung erzeugen.

$$(II, 6) \quad \ln W(S) = \ln \left\{ \frac{(F_a N)! (F_b N)!}{(r_a F_a N)! [(1 - r_a) F_a N]! (r_b F_b N)! [(1 - r_b) F_b N]!} \right\}.$$

Anwendung der STIRLING'schen Formeln und Ersetzen von r_a und r_b durch S gemäß Gleichung (II, 1) ergibt

$$(II, 7) \quad \ln W(S) = -N \{ F_a (F_a + F_b S) \ln (F_a + F_b S) + F_a F_b (1 - S) [\ln F_a (1 - S) + \ln F_b (1 - S)] + F_b (F_b + F_a S) \ln (F_b + F_a S) \}.$$

Für das Minimum der freien Energie gilt bei einer bestimmten Temperatur

$$(II, 8) \quad \frac{\partial F}{\partial S} = \frac{dE}{dS} - kT \frac{d [\ln W(S)]}{dS} = 0.$$

Wir nehmen also an, daß die Energie E temperaturunabhängig ist. Differentiation von Gleichung (II, 3) und (II, 7) nach S und Einsetzen der Differentialquotienten in (II, 8) ergibt

$$-NV_0SF_aF_b + kTNF_aF_b \left\{ \ln \frac{1 - F_b(1 - S)}{F_b(1 - S)} + \ln \frac{1 - F_a(1 - S)}{F_a(1 - S)} \right\} = 0.$$

Daraus erhält man die Beziehung

$$(II, 9) \quad \ln \left[\frac{1 - F_b(1 - S)}{F_b(1 - S)} \cdot \frac{1 - F_a(1 - S)}{F_a(1 - S)} \right] = \frac{V_0S}{kT} = \frac{V}{kT}$$

oder in Worten

$$\frac{\text{Anzahl der A-Atome auf B-Plätzen} \times \text{Anzahl der B-Atome auf A-Plätzen}}{\text{Anzahl der A-Atome auf A-Plätzen} \times \text{Anzahl der B-Atome auf B-Plätzen}} = \exp - V/kT.$$

Mit Hilfe der Gleichung (II, 9) ist es nun nicht mehr so schwer, den Fehlordnungsgrad als Funktion der Temperatur auszurechnen. Immerhin ist der funktionelle Zusammenhang nicht in eine übersichtliche Form zu bringen. Im allgemeinen löst man deshalb Gleichung (II, 9) graphisch, in dem man einerseits

$$f_1 = \frac{V_0}{kT} S$$

$$\text{und} \quad f_2 = \ln \frac{[1 - F_b(1 - S)][1 - F_a(1 - S)]}{F_a F_b (1 - S)^2}$$

als Funktionen von S aufträgt. Der Schnittpunkt der beiden Kurven ergibt dann den Gleichgewichtszustand für eine bestimmte Temperatur (s. Fig. 1).

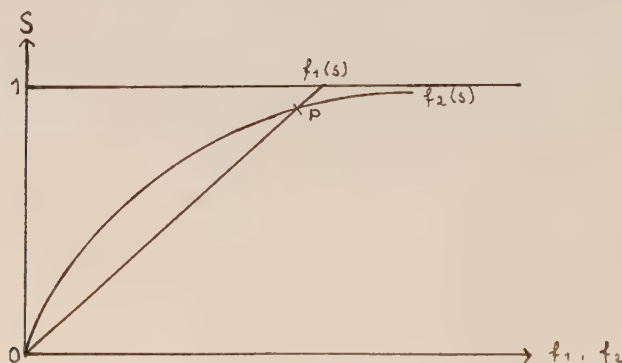


Fig. 1. Graphische Ermittlung des Ordnungsgrads als Funktion der Temperatur.

Die Frage, ob ein Minimum, Maximum oder Wendepunkt der freien Energie vorliegt, kann dann mit der üblichen Methode der Betrachtung der Differentialquotienten entschieden werden.

In Fig. 2 ist das prinzipielle Verhalten des Ordnungszustandes als Funktion der Temperatur für den AB-Fall graphisch dargestellt. Man sieht

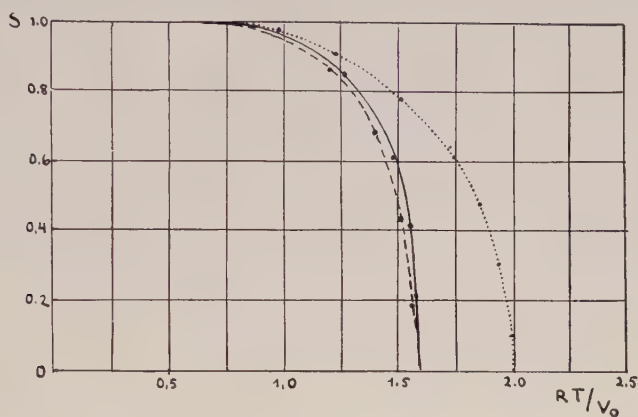


Fig. 2. Fernordnung S als Funktion der Temperatur.

BRAGG und WILLIAMS
 BETHE - - - - -
 KIRKWOOD —————

daraus, daß unterhalb einer kritischen Temperatur T_c jegliche Fernordnung aufhört zu existieren, das Verhalten der spezifischen Wärme (Konfigurationsanteil) für den Fall AB, findet der Leser in Fig. 3; diese zeigt eine

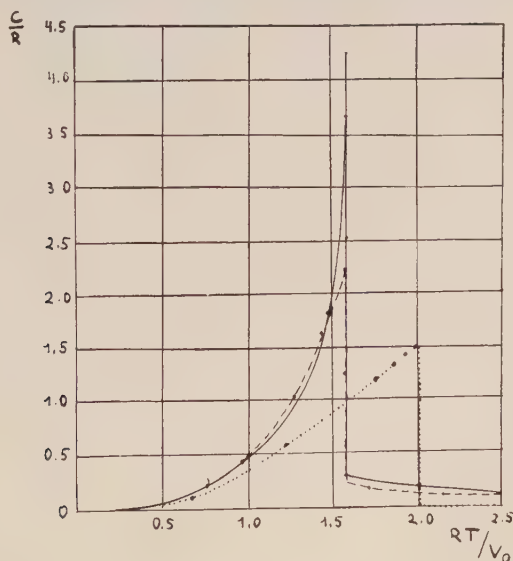


Fig. 3. Spezifische Wärme als Funktion der Temperatur.

BRAGG und WILLIAMS
 BETHE - - - - -
 KIRKWOOD —————

Unstetigkeitsstelle für die kritische Temperatur T_c . Es sei hier noch bemerkt, daß durch diese Kurven nur qualitativ das wirkliche Verhalten der spezifischen Wärme, wie sie etwa bei der Überstrukturbildung des AuCu_3 oder des β -Messing gemessen werden, wiedergegeben wird. Experimentell wird immer noch über die kritische Temperatur hinaus ein anomaler Konfigurationsanteil zu der spezifischen Wärme gefunden. Dieses Verhalten ist nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, daß nach dem Zusammenbruch der Fernordnung im Kristallgitter sicher noch eine gewisse Nahordnung vorhanden sein wird. Das Verhalten der spezifischen Wärme für die BRAGG-WILLIAMS-Theorie beruht eben auf der Tatsache, daß man ohne Begründung die Gitter in falsche oder richtige Plätze für die einzelnen Atomarten aufteilt, ohne sich zu überzeugen, ob eine solche Einteilung einen Sinn hat. Ein weiterer Nachteil ist der Ansatz Gleichung (II, 2), der den statistischen Schwankungen der Gitterplatzbesetzung in keiner Weise Rechnung trägt. Aus diesen Gründen wurde bald nach den von BRAGG und WILLIAMS veröffentlichten Arbeiten eine neue Theorie von BETHE (12) entwickelt, welche die Hauptschwäche des BRAGG-WILLIAMS-Modells beseitigt, dafür aber neue in Kauf nehmen muß.

II, 2. Die exakte Lösung des eindimensionalen Modells mit Hilfe der Wechselwirkungsenergien der nächsten Nachbarn.

Ehe wir jedoch dazu übergehen, die BETHE'schen Näherungsverfahren zu diskutieren, wollen wir am eindimensionalen Modell die exakte Lösungsmethode durchführen. Der Grundgedanke ist hier der, daß man die Wechselwirkungsenergien der nächsten, übernächsten usw. Nachbarn als bekannt voraussetzt und aus diesen Werten die Zustandssumme des Systems zu finden sucht. In vielen Fällen, z. B. bei metallischer Bindung, wird man nicht allzu große Fehler machen, wenn man nur die Wechselwirkungsenergien der nächsten Nachbarn berücksichtigt und die höheren Wechselwirkungen als vernachlässigbar betrachtet. Für dieses eindimensionale Modell ist der exakte Lösungsweg bereits von ISING (13) auf kombinatorischem Wege für den (A, B)-Fall mit beliebigem Mengenverhältnis $A : B$ angegeben worden. Seine Berechnungen beziehen sich zwar auf ein eindimensionales ferromagnetisches Modell, aber im Prinzip gilt die Rechnung in der gleichen Weise für den Ordnungs-Unordnungsübergang. Der kombinatorische Weg ISING's ist folgender: Gehen wir von der geordneten Kette ABABAB..... aus; man kann nun in diese Kette aus N -Gliedern $1, 2, \dots, N-1$ Fehler (zwei gleiche Atome nebeneinander) einbauen. Dabei ist zu beachten, daß sowohl 0 und $N-1$ Fehler je einen Ordnungszustand darstellen. Man berechnet nun mit Hilfe der Kombinatorik, auf wieviele Weisen man x Fehler auf die N -Glieder der Kette verteilen kann; jedem Fehler kommt ein ungünstiger BOLTZMANN-Faktor $\exp -V/kT$, x Fehlern also $\exp -\frac{xV}{kT}$ zu.

Die Summierung über

$$\sum_{x=0}^{N-1} N(x) \exp -\frac{xV}{kT} = Z$$

ergibt dann die Zustandssumme Z . Aus der Zustandssumme kann man nun alle wichtigen thermodynamischen Eigenschaften ableiten. Gemäß bekannten Sätzen aus der statistischen Thermodynamik ist die freie Energie

$$(II, 10) \quad F = -kT \ln Z.$$

Wir werden diese Beziehung später noch mehrfach benutzen.

Für das eindimensionale Modell hat sich die Differenzengleichungsmethode als besonders machtvoll erwiesen. Diese wurde von A. J. C. WILSON (14) erstmalig für das Röntgenbeugungsproblem angewendet und läßt sich, wie im folgenden gezeigt wird, sehr leicht zur Ermittlung der Zustandssumme verwenden. Zu diesem Zweck führen wir die Wechselwirkungsenergien zwischen gleichen und ungleichen Teilen ein. V_{AA} (W. E. zwischen zwei A-Atomen), V_{BB} (W. E. zwischen zwei B-Atomen), $V_{AB} = V_{BA}$ (W. E. zwischen A- und B-Atomen). Der Einfachheit wegen setzen wir $V_{AA} = V_{BB}$. Den noch frei zu wählenden Nullpunkt der potentiellen Energie legen wir so, daß $V_{BB} = -V_{AB}$. Es ist also $V_{AB} = -C$; $V_{BB} = +C^*$.

Schreiben wir noch $\frac{C}{kT} = -H$, so können wir nun leicht nach folgendem Schema die Zustandssumme ermitteln.

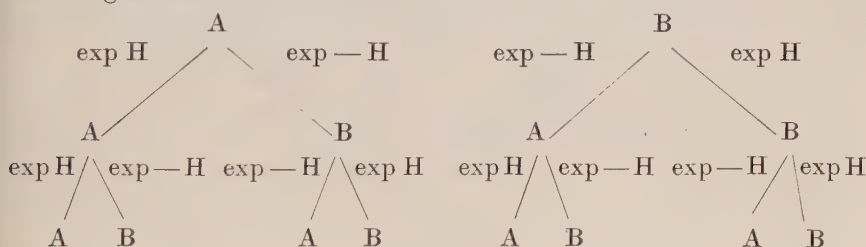


Tabelle 2. Schema für die Aufstellung der Differenzgleichung zur Ermittlung der Zustandssumme.

Wenn wir nun das Schema bis zum N -ten Glied ergänzt denken, so sieht man ohne weiteres, daß die insgesamt 2^{N-1} -Endpunkte der beiden Schemata, die mit A oder B bezeichnet sind, die gesamten Konfigurationen enthalten; wenn man weiterhin die an den Verbindungsstrichen eingesetzten Multiplikationen mit den Exponentialfaktoren durchführt, erhält man die zu jeder Anordnung gehörigen BOLTZMANN-Faktoren. Wir nehmen nun an, uns sei das Ergebnis der $(m-1)$ -ten Zeile bekannt; P_{m-1}^A repräsentiere die auf A endenden Glieder und P_{m-1}^B die auf B endenden Glieder der Zeile. Wir können dann sofort daraus das Ergebnis der m -ten Zeile ableiten. Es ist nämlich (s. Tab. 2)

$$(II, 11) \quad \begin{aligned} P_m^A &= P_{m-1}^A \exp H + P_{m-1}^B \exp -H, \\ P_m^B &= P_{m-1}^A \exp -H + P_{m-1}^B \exp H. \end{aligned}$$

Faßt man P_{m-1}^A , P_{m-1}^B und P_m^A , P_m^B als die Komponenten des zweidimensionalen Vektors p_m und p_{m-1} auf, so sieht man unmittelbar, daß die

*) Es entsteht nur eine geringe Komplizierung der Rechnung, wenn $V_{AA} \neq V_{BB}$ gesetzt wird.

Gleichungen (II, 11), weiter nichts als eine Transformationsgleichung, mit deren Hilfe man die Komponenten des Vektors p_m aus den Komponenten des Vektors p_{m-1} berechnen kann. Die Koeffizienten dieses Gleichungssystems bilden eine Matrix \mathbf{H} vom Rang 2.

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \exp H & \exp -H \\ \exp -H & \exp H \end{pmatrix}.$$

Man kann deshalb für die Gleichungen (II, 11) auch wie folgt schreiben (II, 12)

$$p_m = \mathbf{H} p_{m-1}$$

und diese Gleichung nach der Matritzenmethode ausrechnen. Wir werden auf dieses Verfahren an späterer Stelle zurückkommen und uns hier dem mathematisch einfacheren Verfahren der Rekursionsgleichungen zuwenden, die sich lösen lassen. Man kann nämlich durch Bildung von P_{m-1}^A , P_{m-1}^B die beiden Gleichungen zunächst auf zwei nur P_v^A bzw. P_v^B enthaltende Glieder reduzieren. Sie lauten

$$\begin{aligned} \text{(II, 13)} \quad P_m^A - P_{m-1}^A 2 \exp H - P_{m-2}^A (\exp - 2H - \exp 2H) &= 0, \\ P_m^B - P_{m-1}^B 2 \exp H - P_{m-2}^B (\exp - 2H - \exp 2H) &= 0. \end{aligned}$$

Man sieht, daß die Lösung beider auf die gleiche charakteristische Gleichung zurückgeführt werden kann. Man erhält diese durch den Ansatz $P_m^A = P_m^B = x^m$. Das ergibt die Gleichung

$$x^{m-2} [x^2 - (2 \exp H) x + \exp 2H - \exp -2H] = 0.$$

Damit ist die Lösung auf die in der eckigen Klammer stehende charakteristische quadratische Gleichung zurückgeführt worden. Die beiden Lösungen dieser Gleichung lauten

$$\begin{aligned} \text{(II 14)} \quad x_1 &= 2 \cosh H, \\ x_2 &= 2 \sinh H. \end{aligned}$$

Die allgemeine Lösung unserer Gleichung (II, 11) ist dann

$$P_m^A = A^A x_1^m + B^A x_2^m; \quad P_m^B = A^B x_1^m + B^B x_2^m.$$

Die Konstanten lassen sich aus den Randbedingungen ermitteln:

Schema 1	Schema 2	Schema 1	Schema 2
$P_0^A = 1$	$P_0^A = 0$	$P_0^B = 0$	$P_0^B = 1$
$P_1^A = \exp H$	$P_1^A = \exp -H$	$P_1^B = \exp -H$	$P_1^B = \exp H$

Die Angabe zweier Konstanten entspricht den beiden Schemata unserer Tabelle 2. Man sieht aus diesen Bedingungen, daß das Ergebnis für die beiden Schemata der Tabelle 2 identisch ist (nur Vertauschung von A und B). Wir berechnen daher die Konstanten nur für Schema 1 und erhalten

$$A^A = \frac{1}{2}; \quad B^A = \frac{1}{2}; \quad A^B = \frac{1}{2}; \quad B^B = -\frac{1}{2}.$$

Daraus ergibt sich die Zustandssumme:

$$\text{(II, 15)} \quad Z = 2 (P_{N-1}^A + P_{N-1}^B) = 2 x_1^{N-1} = 2 (2 \cosh H)^{N-1}.$$

Mit Hilfe der Gleichung (II, 15) kann man alle interessierenden Daten errechnen. Wir wollen das Ergebnis hier nicht näher erläutern. Es sollte damit nur die Methode am eindimensionalen Modell dargestellt werden. Die Beschränkung auf die Wechselwirkung nur der nächsten Nachbarn

bietet hier keine Schwierigkeit. Der Verfasser hat an einem speziellen Beispiel (15) die Berechnung bis zu Wechselwirkungen der drittnächsten Nachbarn erweitert. Allerdings wurde dabei nicht wie hier mit den relativen, sondern mit den absoluten Wahrscheinlichkeiten zur Berechnung des Röntgenbeugungsproblems gearbeitet. Grundsätzlich lassen sich die Berechnungen in analoger Weise auch auf die Zustandssumme erweitern.

Die Anwendung der Differenzenmethode auf das zwei- und dreidimensionale Fehlordnungsproblem bringt große Schwierigkeiten mit sich, die nicht in der Aufstellung der Gleichungen, sondern in ihrem hohen Grad liegen. Diese führen dann auf Rekursionsgleichungen sehr hohen Grades, deren Lösung praktisch unmöglich ist. Zwar benötigt man nur die größte Wurzel zur Berechnung der Zustandssumme; denn da das Endergebnis in der Form $Z = \sum A_r x_r^N$ gegeben wird, ist für große N für die Zustandssumme nur das Glied mit x_{\max}^N von Bedeutung. Eine Näherungslösung nach der Differenzenmethode wurde von F. ZERNIKE (16) für ein dreidimensionales Modell durchgeführt, die er dadurch erreichte, daß er die relativen Besetzungswahrscheinlichkeiten der nächsten Nachbarn unabhängig voneinander ansetzte, eine Verfahren, das vor allen Dingen für das Übergangsgebiet zwischen Ordnung und Unordnung bedenklich erscheint.

II, 3. Das BETHE'sche Näherungsverfahren.

BETHE (12) hat nun, analog zu den untenstehenden Berechnungen am eindimensionalen Modell, unter alleiniger Berücksichtigung der Wechselwirkungsenergien der nächsten Nachbarn einen Ansatz durchgeführt, mit dessen Hilfe er über zwei Näherungswege versucht, der exakten Lösung nahe zu kommen. Der grundlegende Unterschied gegenüber der Methode von BRAGG und WILLIAMS liegt darin, daß man die a-priori-Aufteilung in „falsche“ und „richtige“ Gitterplätze für die einzelnen Atomarten vermeidet. Hier wird also nicht allein der BRAGG-WILLIAMS'sche Fernordnungsparameter S verwendet, sondern eine weitere Definition für den Ordnungszustand eingeführt.

Wir betrachten ein Gitter, bei dem jeder Gitterplatz von z -nächsten Nachbarplätzen umgeben ist. Die Gesamtzahl der nächsten Nachbarbindungen beträgt, wenn insgesamt N -Gitterplätze vorhanden sind, $\frac{Nz}{2}$.

Nennen wir für eine bestimmte Anordnung die Wahrscheinlichkeit, daß irgendein herausgegriffenes Paar nächster Nachbarn ein A—B-Paar ist, q , und bezeichnen wir weiterhin die gleiche Wahrscheinlichkeit für den geordneten Zustand mit q_0 und für den völlig ungeordneten Zustand mit q_u , so lautet die BETHE'sche Definition des Nahordnungsparameters σ

$$(II, 16) \quad \sigma = \frac{q - q_u}{q_0 - q_u}.$$

Man sieht daraus, daß

$$\begin{aligned} \sigma &= 0 & \text{für } q &= q_u, \\ \sigma &= 1 & \text{für } q &= q_0 \end{aligned} \quad \text{ist.}$$

Man erkennt den Unterschied der Definition von S und σ am besten bei Betrachtung der Tabelle 3.

A	B	A	B	B	A	B	A
B	A	B	A	A	B	A	B
A	B	A	B	B	A	B	A
B	A	B	A	A	B	A	B

Tabelle 3. Erläuterung der Verschiedenheit des Fernordnungsparameters S und des Nahordnungsparameters σ an einem extremen Beispiel.

In Tabelle 3 ist der Fernordnungsparameter $S = 0$, während $\sigma = 0,8$ ist (Auswertung durch Abzählen der Bindungen). Schon rein gefühlsmäßig möchte man dem letzten Wert den Vorzug geben, da das angeführte Beispiel doch einen erheblichen Ordnungsgrad besitzt.

Man kann nun wie vorhin die Kristallenergie als Funktion des Ordnungszustandes ausrechnen. Wir wollen die Berechnung hier nur für den A—B-Fall ($A : B = 1$; z. B. Cs—Cl- bzw. Na—Cl-Typ) durchführen. Für diesen Fall vereinfacht sich, da $q_0 = 1$ und $q_u = \frac{1}{2}$ wird, Gleichung (II, 16) zu

$$(II, 17) \quad \sigma = 2 \left(q - \frac{1}{2} \right) \\ \text{bzw. } q = \frac{1}{2} (1 + \sigma), \quad 1 - q = \frac{1}{2} (1 - \sigma).$$

Führen wir wieder, wie bisher, die Wechselwirkungsenergien V_{AA} , V_{BB} und V_{AB} ein, so ist E

$$E = \frac{N_Z}{2} \left\{ q V_{AB} + (1 - q) \frac{V_{AA} + V_{BB}}{2} \right\}.$$

Einsetzen von σ aus Gleichung (II, 17) ergibt

$$(II, 18) \quad E = \frac{N_Z}{4} \left\{ (1 + \sigma) V_{AB} + (1 - \sigma) \frac{V_{AA} + V_{BB}}{2} \right\}, \\ = \frac{N_Z}{4} \left\{ 2 V_{AB} + (1 - \sigma) \left(\frac{V_{AA} + V_{BB}}{2} - V_{AB} \right) \right\}, \\ = \text{const} + \frac{N_Z}{4} V (1 - \sigma) \quad \text{mit } V = \frac{V_{AA} + V_{BB}}{2} - V_{AB}.$$

Der Unterschied zwischen der BRAGG-WILLIAMS'schen und der BETHE'schen Berechnung tritt hier klar zutage. Hier werden unmittelbar die Bindungen abgezählt, es wird also auch den Schwankungen im kleinen Rechnung getragen, während bei BRAGG-WILLIAMS die Energie durch den makroskopischen Ordnungszustand S mittels des stark vereinfachten Ansatzes $V = V_0 S$ gewonnen wurde.

Es muß nun wieder, wie es auch im BRAGG-WILLIAMS-Verfahren getan wurde, der Nahordnungsgrad σ als Funktion der Temperatur gefunden werden. Aber der Vergleich mit der BRAGG-WILLIAMS-Theorie zeigt schon, daß σ allein zur Beschreibung des Ordnungszustandes nicht ausreicht. Man kann das leicht einsehen, wenn man sich zwei Fälle gleichen Nahordnungsgrades (gleiche Zahl von AA-, BB- und AB-Bindungen) einmal mit Fern-

ordnung und ein andermal ohne Fernordnung (wie z. B. in Tab. 3) konstruiert; beide werden dann durch dasselbe σ gekennzeichnet. Die Lösung des Problems hat sich also in erster Linie damit zu befassen, eine Brücke zwischen S und σ zu schlagen. Zwar bestimmt σ allein, ob auch Fernordnung vorhanden ist oder nicht, aber man kann dem Parameter σ nicht unmittelbar ansehen, ob er Fernordnung bedingt oder nicht. Dieser Zusammenhang von S und σ , wobei also σ durch die Temperatur festgelegt wird, ist eines der Kernprobleme, mit deren Lösung wir uns im folgenden zu beschäftigen haben.

Wir wollen zunächst das BETHE'sche Verfahren am zweidimensionalen Problem des quadratischen Netzes erläutern (A—B-Fall). In Figur 4 ist ein quadratisches Netz mit einigen Gitterplätzen aufgezeichnet. Ausgehend

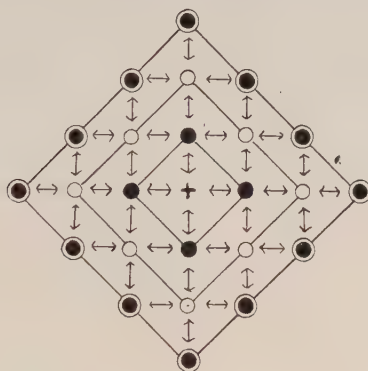


Fig. 4. Einteilung der Schalen um ein Zentralatom.

Die Doppelpfeile kennzeichnen die Bindungen der nächsten Nachbarn.

- + Zentralatom
- 1. Schale
- 2. Schale
- ⊙ 3. Schale

vom Zentralatom werden die benachbarten Gitterplätze als 1. Schale, die übernächsten als 2. Schale usw. bezeichnet. Der Gesamtkristall besteht aus sehr vielen Schalen. Gefragt wird nach der Wahrscheinlichkeit der Besetzung des zentralen Gitterplatzes (beim unendlichen Gitter ist aber jeder Gitterplatz Zentralplatz) in Abhängigkeit von seiner Umgebung. Diese Wahrscheinlichkeit ließe sich sofort angeben, wenn wir die Wahrscheinlichkeit der Besetzung der benachbarten Gitterplätze kennen würden. Da diese aber wieder von den Wahrscheinlichkeiten der zweiten, diese wieder von denen der dritten usw. abhängen, ist die Berechnung der Besetzungswahrscheinlichkeit des Zentralatoms sehr schwer anzugeben. Prinzipiell läßt sich natürlich die Aufgabe lösen, wenn die Besetzung der Randatome gegeben ist. Aus dieser kann man dann sukzessive die Besetzung der inneren Schalen berechnen. Man kann das Problem auch anders betrachten. Gegeben ist die Besetzung des Zentralatoms, man berechne die Wahrscheinlichkeiten

der Besetzung der ersten, zweiten, dritten usw. Schale, die also wieder, wie im eindimensionalen Fall, auf die Aufstellung von Differenzengleichungen zurückgehen. Die Frage, ob Fernordnung vorhanden ist oder nicht, läßt sich in beiden Auffassungen leicht präzisieren. Hat nämlich die Randbesetzung noch einen Einfluß auf die Besetzung des Zentralplatzes bzw. hat der Zentralplatz noch einen Einfluß auf die Besetzung des Randes, so ist Fernordnung vorhanden. In diesem Fall hat dann die Aufteilung in A- und B-Plätze von BRAGG und WILLIAMS wieder einen Sinn, weil diese Unterscheidung durch die Randbesetzung bzw. die Zentralbesetzung vorgegeben wird. Diesem Gedanken trägt BETHE dadurch Rechnung, daß er die Umgebung des Zentralatoms in zwei Teile teilt. In der ersten Näherung bilden das Zentralatom und die ersten Nachbarn den Innenraum, alle übrigen den Außenraum. In der zweiten Näherung werden noch die zweiten Nachbarn in den Innenraum einbezogen. Den Außenraum kennzeichnet BETHE so, daß er in der Lage ist, die Plätze des Innenraumes in „richtige“ und „falsche“ einzuteilen. Man sieht also, daß auch die BETHE'sche Theorie nicht ganz von der Hypothese der Einteilung der Gitterplätze loskommt, aber diese Einteilung ist nun nicht mehr an ein makroskopisches System von Gitterplätzen gebunden; sie werden vielmehr von den lokalen Schwankungen bestimmt. Wir wollen jetzt das BETHE'sche Verfahren für die erste Näherung diskutieren (first shell approximation). Die zweite, die der ersten vollkommen analog ist, wollen wir aus Raumgründen nicht mit heranziehen. Es sei nur bemerkt, daß die zweite Näherung keine sehr großen Verbesserungen mit sich bringt, so daß man wohl annehmen darf, daß schon die erste Näherung eine ansprechende Lösung darstellt. Allerdings muß hier bemerkt werden, daß die Konvergenz der beiden Näherungen noch kein absoluter Beweis für die Richtigkeit ist; sie gelten sicher in den beiden Grenzfällen Ordnung und Unordnung, im Übergangsgebiet der Fernordnung ist die Frage aber sehr strittig. Mit der Erweiterung des Innenraumes werden die Ergebnisse wahrscheinlich genauer, weil ein größerer Prozentsatz der Umgebung zur exakten Berechnung herangezogen wird. Die Einteilung des Innenraumes in falsche und richtige Gitterplätze wird aber gefährlicher, da einerseits lokale Schwankungen im Innenraum stören können und der Außenraum selbst in seiner Oberfläche durch lokale Schwankungen eine solche Definition sehr schwierig macht.

In der ersten Näherung führt BETHE für jedes „falsche“ Atom in der ersten Schale eine mittlere ungünstige Energie U ein, die also in der Zustandssumme als BOLTZMANN-Faktor

$$\varepsilon = \exp - U/kT$$

in Erscheinung tritt. Diesen gemeinsamen Faktor für jedes falsche Atom kann BETHE durch die numerische Durchrechnung der Besetzungswahrscheinlichkeit des Zentralatoms im quadratischen Gitter mit der 1. Schale allein und der 1. und 2. Schale plausibel machen, indem er zeigt, daß für jedes falsche Atom in der ersten Schale bei Berücksichtigung der 2. Schale ein Faktor auftritt, der also den Wechselwirkungen der ersten mit der zweiten Schale Rechnung trägt.

Wir haben jetzt ein beliebiges Gitter der Koordinationszahl z vor uns. Das statistisch mechanische Gewicht von n falschen Atomen in der ersten

Schale ist gleich der Anzahl der Permutationen der z Plätze dividiert durch die Permutationen der n falschen Atome und $(z-n)$ richtigen Atome untereinander, also

$$\frac{z!}{n! (z-n)!} = \binom{z}{n}.$$

Ist der Zentralplatz „richtig“ besetzt, so erhält jedes falsche Atom in der 1. Schale den BOLTZMANN-Faktor $x = \exp -V/kT$, außerdem erhält es den schon erwähnten Faktor $\varepsilon = \exp -U/kT$ durch den Außenraum.

Die relative Wahrscheinlichkeit, daß der Zentralplatz „richtig“ besetzt ist, wenn n Plätze der ersten Schale „falsche“ Atome haben, ist demgemäß

$$r_n = \binom{z}{n} x^n \varepsilon^n.$$

Die relative Wahrscheinlichkeit r , daß das Zentralatom „richtig“ ist, beträgt dann

$$(II, 19) \quad r = \sum r_n = \sum_{n=0}^z \binom{z}{n} x^n \varepsilon^n = (1 + \varepsilon x)^z.$$

Auf analoger Weise kann die Wahrscheinlichkeit, daß der Zentralplatz „falsch“ besetzt ist, ausgerechnet werden.

$$(II, 20) \quad f = \sum_{n=0}^z \binom{z}{n} x^{z-n} \varepsilon^n = (\varepsilon + x)^z.$$

Die relative Wahrscheinlichkeit p_n , daß in der 1. Schale n „falsche“ Atome sitzen, ist aber $r_n(f_n)$, da ja $r_n(f_n)$ die Wahrscheinlichkeit ist, daß n „falsche“ Atome in der ersten Schale waren und zugleich der Zentralplatz „richtig“ („falsch“) besetzt war. Damit kann man die Wahrscheinlichkeit f' berechnen, daß ein Atom in der 1. Schale ein „falsches“ ist.

(II, 21)

$$f' = \frac{1}{z} \sum_{n=0}^z n p_n = \frac{1}{z} \sum_{n=0}^z n (r_n + f_n) = \frac{\varepsilon}{z} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} (r + f) = \frac{\varepsilon x}{1 + \varepsilon x} + r \frac{\varepsilon}{\varepsilon + x} f.$$

Da im unendlichen Kristall die physikalische Bedeutung von f und f' gleich ist, setzt BETHE $f = f'$. Man erhält also aus (II, 20) und II, 21)

$$\frac{f}{r} = \frac{\varepsilon (\varepsilon + x)}{1 + \varepsilon x} = \left(\frac{\varepsilon + x}{1 + \varepsilon x} \right)^z$$

oder

$$\frac{\varepsilon + x}{1 + \varepsilon x} = \frac{1}{\varepsilon^{z-1}}, \quad x = \frac{\frac{1}{\varepsilon^{z-1}} - \varepsilon}{1 - \frac{z}{\varepsilon^{z-1}}}.$$

Setzt man

$$\varepsilon = \exp -2 \delta (z - 1),$$

so wird

$$(II, 22) \quad x = \frac{\sinh (z - 2) \delta}{\sinh z \delta}.$$

Aus Gleichung (II 22) läßt sich ε als Funktion der Temperatur ermitteln. Aus den Eigenschaften der sinh-Funktion sieht man sofort, daß ($x = 0/0$) für alle Temperaturen eine Lösung darstellt. Ist δ eine Lösung von (II, 22), so ist auch $-\delta$, $\left(\frac{1}{\varepsilon_1}\right)$, eine Lösung (Austausch von „richtigen“ und „falschen“ Atomen). Das Wesentliche von Gleichung (II, 22) ist aber, wenn überhaupt eine von 0 verschiedene Lösung für δ existiert, x niemals größer als $1 - 2/z$ (Grenzwert von x für $\delta = 0$) werden kann. Ist $x > 1 - 2/z$, so ist nur noch die Lösung $\delta = 0$ möglich, d. h. es ist keine Fernordnung vorhanden.

Mit Hilfe der hier berechneten Beziehung lassen sich die anderen Zusammenhänge in verhältnismäßig einfacher Weise ableiten. Der wesentliche prinzipielle Unterschied zwischen der Berechnung von BRAGG und WILLIAMS und der von BETHE liegt im Verlauf der spezifischen Wärme (Fig. 3), die noch über die kritische Temperatur hinaus einen anomalen Verlauf zeigt, der von dem für die Nahordnung notwendigen Anteil der Energie herrührt. Die theoretische Deutung der experimentellen Ergebnisse ist damit verbessert worden. Wir wollen hier die anderen Zusammenhänge nicht explizit ausrechnen, weil dabei keine grundsätzlich neuen Gedanken auftreten. Der näher interessierte Leser sei auf die Originalarbeit von BETHE (12) verwiesen.

Die zweite Näherung wird in ganz analoger Weise durchgeführt, nur ist sie mathematisch etwas schwieriger. Die Ergebnisse weichen aber, wie vorhin schon erwähnt, nicht wesentlich von der 1. Näherung ab. BETHE hat seine Berechnungen nur auf den A—B-Fall erstreckt, für den Fall AuCu_3 sind diese Ergebnisse nicht mehr gültig, weil ja bei der Berechnung angenommen wurde, daß die Bindungen der nächsten Nachbarn nur zwischen, aber nicht innerhalb der Schalen liegen. Für die dichtesten Kugelpackungen ist dieses Verfahren aber nicht anwendbar, da ja in diesem Fall die eben erwähnte Bedingung nicht erfüllt ist. Für diesen Fall (AuCu_3) ist das BETHE'sche Verfahren von PEIERLS (17) erweitert worden. Die Ansätze folgen der gleichen Linie, wie es hier bei der ersten Näherung dargestellt wurde. Allerdings treten erhebliche mathematische Komplikationen dabei auf. — Auch die Beschränkung auf Wechselwirkungen der nächsten Nachbarn bedeutet für dieses Verfahren keine grundsätzliche Schwierigkeit. Das gleiche gilt auch für das strenge stöchiometrische Verhältnis. Über Erweiterungen der BETHE'schen Theorie in diesen Richtungen, die hier aus Raumgründen nicht diskutiert werden können, sei der Leser auf Arbeiten von EASTHOPE (18), SHOCKLEY (19) und CHANG (20) (21) verwiesen. Es sei nur erwähnt, daß bei diesen Erweiterungen keine wesentlich neuen Züge in das Verhalten der thermodynamischen Funktionen gebracht werden. Die Änderung der kritischen Temperatur in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis ist in Figur 5 für den AB-Fall wiedergegeben.

II, 4. KIRKWOOD's Semi-Invariantenmethode.

KIRKWOOD (22) hat eine elegante mathematische Methode entwickelt, die besser verallgemeinerungsfähig ist als das BETHE'sche Verfahren. In der

BRAGG-WILLIAMS-Theorie wurden jedem Fernordnungsgrad S gemäß Formel (II, 2) eine bestimmte Energie zugeordnet. Wie wir aber bei der Behandlung des Fehlordnungsproblems nach der BETHE'schen Methode gesehen haben, liegt in dieser Zuordnung eine große Schwäche. Jedem S sind nach dem Wechselwirkungsprinzip eine Fülle von Konfigurationen mit verschiedenen Energiewerten zuzuschreiben. Die Energie als Funktion von S kann also bei BRAGG-WILLIAMS nur den Charakter eines Mittelwertes tragen. Die direkte Berechnung der Energieverteilungskurve für ein bestimmtes S wurde noch nicht durchgeführt. KIRKWOOD's Methode beruht auf Reihenentwicklungen und bringt keine grundlegend neuen Gedanken in das Problem hinein; sein Lösungsverfahren ist deshalb mehr vom mathematischen Standpunkt aus interessant. Wir werden den Gedankengang in verschiedenen Punkten nicht explizit wiedergeben, sondern nur das Grundsätzliche des Verfahrens so klar wie möglich herauszustellen suchen.

Wir bezeichnen mit W die Anzahl aller möglichen Konfigurationen des Kristalls und mit E_i die Energie des Zustandes W_i . Die Zustandssumme ist dann

$$(II, 23) \quad Z = \sum_{i=1}^W \exp - E_i/kT.$$

Aus ihr läßt sich die freie Energie F berechnen, es ist

$$(II, 24) \quad F = -kT \ln Z \text{ bzw. } \exp - F/kT = Z = \sum_{i=1}^W \exp - E_i/kT,$$

dafür schreiben wir mit $x = -\frac{1}{kT}$

$$(II, 25) \quad \exp xF = \sum_{i=1}^W \exp xE_i,$$

F ist dabei eine Funktion der Variablen x und E_i . Für die folgenden Überlegungen nehmen wir wieder an, daß die E_i temperaturunabhängig sind, so daß die E_i für ein bestimmtes Problem als konstante Größen angesehen werden können. Man kann dann die Funktion $x F$ in eine Reihe entwickeln. In dieser Reihenentwicklung treten die an sich unbekannten ersten zweiten usw. Ableitungen der Funktion $x F$ an der Stelle $x = 0$ auf, die wir mit λ_0 (nullte Ableitung), λ_1 (erste Ableitung), λ_2 , bezeichnen; dieses sind die sogenannten THIELE'schen Semi-Invarianten λ_i , die natürlich von den E_i abhängig sind. Wir führen also für die linke Seite von Gleichung (II, 25) die Entwicklung durch, während wir die Exponentialglieder der rechten Seite in ihrer Reihendarstellung aufschreiben. Damit erhalten wir

$$\begin{aligned} \exp \left[\lambda_0 + x \lambda_1 + \frac{x^2}{2!} \lambda_2 + \frac{x^3}{3!} \lambda_3 + \dots \right] \\ = W + x \sum_{i=1}^W E_i + \frac{x^2}{2!} \sum_{i=1}^W E_i^2 + \frac{x^3}{3!} \sum_{i=1}^W E_i^3 + \dots \end{aligned}$$

Da aber

$$\sum_{i=1}^W E_i = W \bar{E}; \quad \sum_{i=1}^W E_i^2 = W \bar{E}^2; \quad \sum_{i=1}^W E_i^3 = W \bar{E}^3 \dots\dots,$$

erhalten wir

$$(II, 26) \quad \exp \left[\lambda_0 + x \lambda_1 + \frac{x^2}{2!} \lambda_2 + \frac{x^3}{3!} \lambda_3 + \dots \right] = \\ = W \left[1 + x \bar{E} + \frac{x^2}{2!} \bar{E}^2 + \frac{x^3}{3!} \bar{E}^3 + \dots \right].$$

$$\text{d. h.} \quad \exp f_1(x) = f_2(x);$$

differenziert ergibt das

$$(II, 27) \quad \exp f_1(x) \frac{df_1(x)}{dx} = \frac{df_2(x)}{dx} = f_2(x) \frac{df_1(x)}{dx}.$$

Da die Beziehung (II, 27) für alle x gilt, müssen die Koeffizienten der beiden Reihenentwicklungen gleich sein. Setzen wir die durch Gleichung (II, 26) definierten Beziehungen für $f_1(x)$ und $f_2(x)$ in Gleichung (II, 27) ein, so erhalten wir

$$(II, 28) \quad W \left[\bar{E} + x \bar{E}^2 + \frac{x^2}{2!} \bar{E}^3 + \frac{x^3}{3!} \bar{E}^4 + \dots \right] \\ = W \left[1 + x \bar{E} + \frac{x^2}{2!} \bar{E}^2 + \frac{x^3}{3!} \bar{E}^3 + \dots \right] \left[\lambda_1 + x \lambda_2 + \frac{x^2}{2!} \lambda_3 + \frac{x^3}{3!} \lambda_4 + \dots \right],$$

λ_0 ist der Wert für $x F$ an der Stelle $x = 0$.

Wir können ihn aus Gleichung (II, 25) ableiten. Weil alle Exponentialfaktoren 1 werden, ist $x F = \ln W$, also $\lambda_0 = \ln W$. Die anderen Werte für $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ bestimmen wir durch Koeffizientenvergleich der ausmultiplizierten rechten Seite mit der linken Seite von Gleichung (II, 28) und erhalten

$$(II, 29) \quad \begin{aligned} \lambda_1 &= \bar{E} = \Delta_1 \\ \lambda_2 &= \bar{E}^2 - \bar{E}^2 = \Delta_2, \\ \lambda_3 &= \bar{E}^3 - \bar{E}^3 - 3 \Delta_1 \Delta_2 = \Delta_3, \\ \lambda_4 &= \bar{E}^4 - \bar{E}^4 - 2 \Delta_1 (2 \Delta_3 + 3 \Delta_1 \Delta_2) - 3 (\bar{E}^2 - \bar{E}^2)^2 = \Delta_4 - 3 \Delta_2^2. \end{aligned}$$

Damit ist das Problem der Auffindung der Semi-Invarianten auf die Bestimmung der verschiedenen Mittelwerte der Energie zurückgeführt worden. Sind diese Mittelwerte bekannt, so kann man aus (II, 29) die Semi-Invarianten ausrechnen. Damit erhält man die freie Energie aus Gleichung (II, 26)

$$(II, 30) \quad F = -kT \ln W + \bar{E} - \frac{\Delta_2}{2! kT} + \frac{\Delta_3}{3! (kT)^2} - \frac{\Delta_4 - 3\Delta_2^2}{4! (kT)^3} + \dots$$

Das Kernproblem ist, wie schon erwähnt wurde, die Berechnung der Δ_v . Dies ist eine Aufgabe der statistischen Mechanik und kann je nach dem vor-

liegenden Gittermodell gelöst werden. Allerdings ist die Berechnung für die höheren λ sehr mühsam. Von KIRKWOOD ist sie für den AB-Fall bis λ_4 ausgeführt worden, eine Erweiterung auf λ_5 und λ_6 wurde von CHANG (23) vorgenommen. Wir wollen hier die Berechnung nicht ausführen, sondern nur die Ergebnisse der ersten Werte angeben.

$$A_1 = \bar{E} = E_0 (1 - S^2), \quad E_0 = \frac{NzV}{4} \quad (z = \text{Koordinationszahl}),$$

$$A_2 = \bar{E}^2 - \bar{E}^2 = \frac{1}{8} Nz V^2 (1 - S^2)^2, \quad V = \frac{V_{AA} + V_{BB}}{2} - V_{AB}.$$

Durch Einsetzen in (II, 30) erhält man die freie Energie

$$F = -kT \ln W + E_0 (1 - S^2) - \frac{Nz V^2 (1 - S^2)^2}{16 kT} + \dots$$

Da $\ln W$ bereits in Gleichung (II, 7) gegeben ist, erhalten wir für $F_a = F_b = \frac{1}{2}$ (II, 31)

$$F = E_0 (1 - S^2) - NkT \left[\ln 2 - \frac{1}{2} (1 + S) \ln (1 + S) - \frac{1}{2} (1 - S) \ln (1 - S) - \frac{E_0^2 (1 - S^2)^2}{Nz kT} + \dots \right].$$

Setzt man mit KIRKWOOD

$$\alpha = \frac{zV}{2kT} = \frac{2E_0}{NkT}$$

und ermittelt das thermodynamische Gleichgewicht aus

$$\frac{\partial F}{\partial S} = 0,$$

so erhält man schließlich

$$(II, 32) \quad S = \tanh \left[\alpha - \frac{\alpha^2}{z} (1 - S^2) \right].$$

Für Gleichung (II, 32) kann man nun ähnliche Überlegungen ausführen, wie wir es mit Gleichung (II, 22) für das BETHE'sche Näherungsverfahren getan haben. Man erhält im Prinzip die gleichen Ergebnisse wie bei BETHE, also $S = 0$ oberhalb einer kritischen Temperatur T_c . Man kann nun auch Formeln für die spezifische Wärme und die Energie ableiten; wir wollen jedoch hier nicht darauf eingehen. In den Figuren 2 und 3 sind die Ergebnisse der KIRKWOOD'schen Theorie im Vergleich zu den Ergebnissen von BRAGG-WILLIAMS und BETHE graphisch dargestellt. Sie sind ein guter Maßstab für die Güte der bisher behandelten Verfahren.

Eine sehr wichtige Darstellung für die Unordnungsübergänge ist die Abhängigkeit der Entropie von der Energie, wie die folgende Überlegung beweist. Die freie Energie ist definiert durch

$$F = E - T \Phi \quad \Phi = \text{Entropie des Systems.}$$

Für das thermodynamische Gleichgewicht bei konstanter Temperatur gilt $dF = dE - T d\Phi = 0$

bzw. $\frac{dE}{d\Phi} = T$

d. h. die Tangente mit der Neigung T an die Energie-Entropie-Kurve gibt das Minimum der freien Energie, also die wahrscheinlichste Energie des Systems bei der Temperatur T an. Man kann diese Beziehung auch unmittelbar aus der graphischen Darstellung der Energie—Entropie-Kurve ablesen (s. Fig. 6). Es wurde auf der Abzisse Φ und auf der Ordinate E

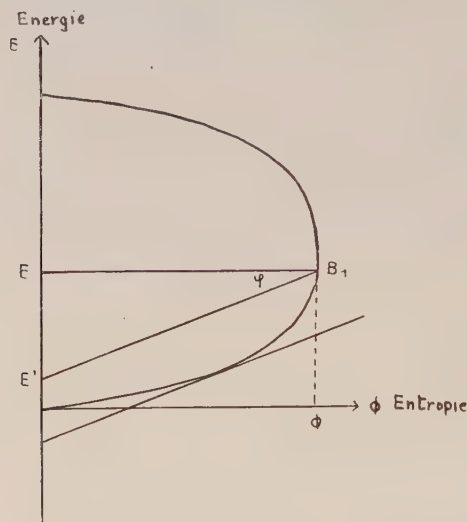


Fig. 6. Energie-Entropiedarstellung des Fehlordnungsproblems.

aufgetragen. Im Dreieck EBE' entspricht die Neigung $E'B$ der Temperatur T des Systems. Das System befindet sich in einem Zustand, der durch die Werte E und Φ für Energie und Entropie bestimmt ist. Da nun aber

$$\operatorname{tg} \varphi = T = \frac{EE'}{EB},$$

ist also die Länge der Strecke $EE' = T\Phi$. Die freie Energie F ist also offenbar durch $E - T\Phi = 0$ E' gegeben. Damit sieht man unmittelbar, daß die Tangente der Neigung T an die Energie-Entropie-Kurve das Minimum der freien Energie festlegt.

KIRKWOOD hat nun den Verlauf der Energie-Entropie-Abhängigkeit explizit ausgerechnet, und da mir dieser Zusammenhang sehr wichtig erscheint, sei der Gedankengang der Rechnung hier kurz ausgeführt. Wir wählen dazu den noch freien 0-Punkt der Energie so, daß $\bar{E} = 0$ ist. Die neue Energievariable U ist dann

(II, 33)

$$U = E - \bar{E}.$$

Entsprechend wird die freie Energie

$$(II, 34) \quad F' = F - \bar{E}.$$

Wir entwickeln die Entropie in eine Reihe nach U und erhalten

$$(II, 35) \quad \Phi(U) = \Phi_0 + \Phi_1 U + \Phi_2 \frac{U^2}{2!} + \Phi_3 \frac{U^3}{3!} + \dots$$

Entsprechend entwickeln wir die Funktion $\psi\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{F'}{T}$ nach $1/T$, das ergibt

$$(II, 36) \quad \frac{F'}{T} = \psi_0 + \psi_1 \frac{1}{T} + \frac{\psi_2}{2! T^2} + \frac{\psi_3}{3! T^3} + \dots$$

Die in (II, 30) gewonnene Reihendarstellung für die freie Energie F vermittelt unter Berücksichtigung von Gleichung (II, 34) eine einfache Beziehung zwischen den ψ_ν und den Δ_ν bzw. λ_ν (Gleichung (II, 29)). Es ist

$$(II, 37) \quad \begin{aligned} \psi_0 &= -k \ln W, \\ \psi_1 &= 0, \\ \psi_2 &= -\Delta_2/k, \\ \psi_3 &= \Delta_3/k^2, \\ \psi_4 &= \frac{-\Delta_4 + 3 \Delta_2^2}{k^3} \\ &\dots \end{aligned}$$

Da nun

$$(II, 38) \quad F' = U - T\Phi \text{ bzw. } \frac{U}{T} = \frac{F'}{T} + \Phi,$$

haben wir damit eine Beziehung zwischen F' und Φ .

Eine zweite Beziehung, die für unsere Zwecke brauchbar ist, gewinnt man aus (II, 38) durch Differentiation nach $1/T$ und erhält

$$(II, 39) \quad \frac{\partial (F'/T)}{\partial (1/T)} = U.$$

Aus Gleichung (II, 38) findet man unter Berücksichtigung von (II, 39)

$$(II, 40) \quad \Phi = \frac{1}{T} \frac{\partial (F'/T)}{\partial (1/T)} - \frac{F'}{T}.$$

Berücksichtigt man weiter die Reihendarstellungen (II, 35) und (II, 36) sowie die Gleichung (II, 39), so erhalten wir

$$(II, 41) \quad \begin{aligned} &\Phi_0 + \Phi_1 \left(\psi_1 + \frac{\psi_2}{T} + \frac{\psi_3}{2! T^2} + \frac{\psi_4}{3! T^3} + \dots \right) + \frac{\Phi_2}{2!} \left(\dots \right) + \frac{\Phi_3}{3!} \left(\dots \right) + \dots \\ &= \frac{1}{T} \left(\psi_1 + \frac{\psi_2}{T} + \frac{\psi_3}{2! T^2} + \frac{\psi_4}{3! T^3} + \dots \right) - \left(\psi_0 + \frac{\psi_1}{T} + \frac{\psi_2}{2! T^2} + \frac{\psi_3}{3! T^3} + \dots \right). \end{aligned}$$

Durch Koeffizientenvergleich der beiden Seiten von Gleichung (II, 41) und Einsetzen der Ergebnisse für die ψ_ν aus Gleichung (II, 37) erhalten wir die ersten Werte für die Φ_ν

$$\begin{aligned}
 \Phi_0 &= -\psi_0 = k \ln W, \\
 \Phi_1 &= \psi_1 = 0, \\
 \text{(II, 42)} \quad \Phi_2 &= \frac{1}{\psi_2} = -\frac{k}{\Delta_2}, \\
 \Phi_3 &= -\frac{\psi_3}{\psi_2^3} = k \frac{\Delta_3}{\Delta_2^3}, \\
 \Phi_4 &= \frac{3\psi_3^2 - \psi_2\psi_4}{\psi_2^5} = \frac{k}{\Delta_2^4} \left(\Delta_4 - \frac{3\Delta_3^2}{\Delta_2} - 3\Delta_2^2 \right).
 \end{aligned}$$

Damit gewinnen wir auch die ersten Glieder der Reihenentwicklung (II, 35) der Entropie als Funktion der Energie unter Berücksichtigung von $U = E - \bar{E}$

$$\begin{aligned}
 \text{(II, 43)} \quad \Phi &= k \ln W + k \left[-\frac{1}{2! \Delta_2} (E - \bar{E})^2 + \frac{\Delta_3}{3! \Delta_2^3} (E - \bar{E})^3 \right. \\
 &\quad \left. + \frac{\Delta_4 - 3\Delta_2^2 - 3\frac{\Delta_3^2}{\Delta_2}}{4! \Delta_2^4} (E - \bar{E})^4 + \dots \right].
 \end{aligned}$$

In ähnlicher Weise kann man auch die spezifische Wärme und die anderen interessierenden thermodynamischen Eigenschaften ableiten. Die Genauigkeit der KIRKWOOD'schen Methode hängt davon ab, wie gut die Reihen konvergieren. Man kann natürlich die Näherungen beliebig verbessern, wenn man die Reihenentwicklungen sehr weit treibt, jedoch ist die Ausrechnung der höheren Glieder sehr mühsam, sie hängt auch von dem gewählten Gittertyp und der Reichweite der eingeführten Wechselwirkungen ab. Von KIRKWOOD und CHANG wurden die Semiinvarianten bis λ_6 berechnet; dieses Ergebnis dürfte schon eine recht gute Näherung darstellen.

Wir wollen hier auf eine weitere ausführliche graphische Darstellung verzichten und nur noch darauf hinweisen, daß auch die KIRKWOOD'sche Theorie das eigentliche Problem des Eintritts der Fernordnung nicht direkt als Ergebnis der Berechnungen enthält. Diese wurde durch die Einführung des Fernordnungsparameters S vorgegeben, der Vorteil gegenüber der BRAGG-WILLIAMS'schen Methode liegt hier aber in der Berechnung der Energie nach dem Wechselwirkungsprinzip der Nachbarn. KIRKWOOD's Methode ist daher als Bindeglied zwischen BRAGG-WILLIAMS und BETHE zu betrachten, wobei hier der Vorteil besteht, daß die aufgestellten Formeln allgemein gültig sind und nur die Bestimmung der THIELE'schen Semi-Invarianten eine Frage der gewählten Bedingungen ist. Die etwas bedenkliche Methode der Einführung eines Einteilungsprinzips im Innenraum in falsche und richtige Gitterplätze fällt hier fort.

II, 5. Die quasichemische Methode.

Wir wollen uns nun mit der sogenannten quasichemischen Methode befassen, die sich in ihrer Anwendbarkeit als sehr bedeutungsvoll erwiesen hat. Der Grund dafür liegt offenbar in ihrer mathematischen Einfachheit der Darstellung des physikalischen Sachverhalts; deshalb scheint mir diese Methode besonders gut auf kompliziertere Probleme anwendbar zu sein. Eine ihrer Schwächen liegt darin, daß an die Spitze aller Berechnungen eine Hypothese gestellt werden muß, welche die Gleichgewichtsanzahlen der AA-, BB- und AB-Bindungen nach der Art des bekannten Massenwirkungsgesetzes der Chemie festlegt, und deshalb quasichemische Methode genannt wird. Sie geht zurück auf eine statistisch mechanische Behandlung der sogenannten regulären Lösungen, die von GUGGENHEIM (24) entwickelt, von RUSHBROOKE (25) korrigiert und verallgemeinert und schließlich von FOWLER und GUGGENHEIM (26) auch auf das Fernordnungsproblem in Kristallen anwendbar gemacht wurde.

Um ein tieferes Verständnis für die Lösungsmethode zu erhalten, wollen wir zunächst ganz kurz auf die regulären Lösungen eingehen. Es handelt sich hierbei um Lösungen, die folgende Eigenschaften besitzen:

1. Zwischen den Teilchen (Molekülen und Atomen) der Lösung sind die Wechselwirkungsenergien zwischen weit entfernten Teilchen vernachlässigbar (Nächste-Nachbarnprinzip von BETHE). Die Energie wird also wie bisher aus den Wechselwirkungsenergien der nächsten Nachbarn allein berechnet.
2. Die Teilchen können als Kugeln betrachtet werden und haben annähernd die gleiche Größe (auch hier besteht ein Analogon zu unserer alten Forderung des geometrisch ungestörten Mischkristalls).
3. Jedes Teilchen ist von z anderen Nachbarn umgeben; die Koordinationszahl z ist unabhängig von der Art der Teilchen. (Sehr kristalliner Charakter der Lösungen, aber trotzdem scheint er berechtigt zu sein, da sich für alle Probleme die Einführung einer mittleren Koordinationszahl als sehr nützlich erwiesen hat.)
4. Jedes beliebige Mischungsverhältnis bedingt keine Änderung des Volumens der gesamten Lösung (siehe Bedingung 2).

Die Verwandtschaft der oben aufgestellten vier Forderungen mit dem Kristallproblem ist evident und man sollte von vornherein erwarten, daß die Ergebnisse ebenso gut auf Kristalle anwendbar sind.

Wie bei den meisten Methoden gehen wir hier wieder aus von der Zustandssumme Z , mit deren Hilfe wir die freie Energie aus der schon oft benutzten Gleichung

$$-F/kT = \ln Z$$

berechnen können. Die Anteile der kinetischen Energie (Atom- bzw. Molekülschwingungen) werden, wie bisher immer stillschweigend angenommen wurde, als konfigurationsunabhängig betrachtet und aus der Zustandssumme herausgezogen. Wir müssen also wieder den Konfigurationsanteil einer näheren Untersuchung unterziehen. Dieser entspricht nun aber einer Integration der mit ihrem zugeordneten BOLTZMANN-Faktor $\exp - E/kT$ multi-

plizierten Volumenelemente des Konfigurationsraumes, der bei N-Teilchen 3^N -dimensional ist. Jedem Punkt im Konfigurationsraum entspricht eine bestimmte Energie E_i . Wir nehmen an, daß N_A A-Teilchen und N_B B-Teilchen in der Lösung vorhanden sind. Man kann dann leicht einsehen, daß die Energie irgendeiner Konfiguration bereits durch Angabe der Anzahl der A—A-Bindungen gegeben ist, wenn die geforderten Bedingungen 1—4 erfüllt sind. Ist nämlich jedes Teilchen von z Nachbarn umgeben, so gibt es insgesamt

$$\frac{N_A + N_B}{2} z \text{ Bindungen.}$$

Da nun aber durch die Angaben der Anzahl der A—A-Bindungen zwar nicht eine bestimmte, so doch aber eine begrenzte Anzahl von Konfigurationen (in bezug auf nächste Nachbarn) vorgegeben ist, können die B-Atome nur noch jeweils auf die freien Plätze gesetzt werden. Es läßt sich zeigen, daß dies für alle Anordnungen immer nur derselben Anzahl von BB- und AB-Bindungen führt. Vertauscht man nämlich bei einer vorgegebenen Konfiguration ein A- und ein B-Teilchen, wobei das A-Atom r_1 A-Nachbarn und $z - r_1$ B-Nachbarn, und das B-Teilchen r_2 A-Nachbarn und $z - r_2$ B-Nachbarn hatte, so ist unmittelbar klar, daß nach der Vertauschung alle A—A-Bindungen, A—B-, und alle AB-Bindungen AA- bzw. BB-, sowie alle BB-Bindungen AB-Bindungen werden. Eventuell gemeinsame Bindungen der vertauschten Atome ändern ihren Charakter nicht; sie brauchen nicht berücksichtigt zu werden, weil man das gleiche Ergebnis für die Änderung der Bindungszahl erhält, wenn man diese ausläßt und die Koordinationszahl entsprechend erniedrigt.

Die Anzahlen der Bindungen sind:

	vor der Vertauschung	nach der Vertauschung	Differenz
(II, 44) AA	r_1	r_2	$r_1 - r_2$
AB	$z - r_1 + r_2$	$r_1 + z - r_2$	$-2(r_1 - r_2)$
BB	$z - r_2$	$z - r_1$	$r_1 - r_2$

Man sieht daraus, daß sich die Gesamtzahl der Bindungen bei einer Vertauschung immer nur um ein positives oder negatives Vielfaches von $AA + BB - 2 AB$ ändert.

Darin liegt bereits der Beweis der oben aufgestellten Behauptung. Wir können jetzt die Gleichung für die Energie ableiten, wenn wir annehmen, daß die Anzahl der AB-Bindungen ($= z x$) bekannt ist, und im Zustand getrennter Phasen die Anzahl der AA-Bindungen $\frac{z N_A}{2}$ und entsprechend $\frac{z N_B}{2}$ für die BB-Bindungen betragen.

Die Energie ist dann durch folgenden Ausdruck gegeben.

$$\begin{aligned}
 \text{(II, 45)} \quad E &= \frac{z}{2} (N_A - x) V_{AA} + \frac{z}{2} (N_B - x) V_{BB} + z x V_{AB} \\
 &= \frac{z}{2} (N_A V_{AA} + N_B V_{BB}) + z x \left(V_{AB} - \frac{V_{AA} + V_{BB}}{2} \right).
 \end{aligned}$$

Das Integral der Zustandssumme ist, wenn man den kinetischen Anteil vernachlässigt,

$$Z = \int \dots \int \exp \left[\frac{z}{2} \frac{N_A V_{AA} + N_B V_{BB} + x(2V_{AB} - V_{AA} - V_{AB})}{kT} \right] dv_A^{N_A} dv_B^{N_B},$$

wobei $dv_A^{N_A} dv_B^{N_B}$ das Volumenelement des $3^{(N_A+N_B)}$ -dimensionalen Konfigurationsraumes darstellt. Nach dem zweiten Mittelwertsatz der Integralrechnung gilt

(II, 46)

$$Z = \exp \left[-\frac{z}{2kT} (N_A V_{AA} + N_B V_{BB} + \bar{x} V) \right] \int \dots \int dv_A^{N_A} dv_B^{N_B}.$$

Die Ausführung der Integration von Gleichung (II, 46) ist nun möglich. Sie ergibt nach Berücksichtigung aller möglichen Permutationen der A- und B-Teilchen, die zu neuen Anordnungen führen

$$\frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} v_A^{N_A} v_B^{N_B},$$

dabei sind v_A und v_B die mittleren freien Volumina der Teilchen A und B. Aus Z lassen sich nun die interessierenden thermodynamischen Größen der regulären Lösungen ableiten. Das Hauptproblem ist hier die Bestimmung von \bar{x} als Funktion der Temperatur und der Wechselwirkungsenergien. GUGGENHEIM machte für \bar{x} den Ansatz

$$(II, 47) \quad \bar{x}^2 = (N_A - \bar{x})(N_B - \bar{x}) \exp - 2V/kT.$$

RUSHBROOKE hat nun durch eine Äquivalenzbetrachtung mit der BETHEschen Näherung gezeigt, daß der richtige Ansatz wie folgt lauten muß

$$(II, 48) \quad \bar{x}^2 = (N_A - \bar{x})(N_B - \bar{x}) \exp - 2V/kT,$$

wobei \bar{x} durch

$$\bar{x} \int \dots \int \exp - x V/kT dv_A^{N_A} dv_B^{N_B} = \int \dots \int x \exp - x V/kT dv_A^{N_A} dv_B^{N_B}$$

definiert ist.

Wir wollen hier auf den Beweis nicht eingehen, zumal wir bereits im nächsten Abschnitt die Bedeutung dieser Gleichung kennen lernen werden. Diese Gleichung in Verbindung mit der Gleichung

$$\bar{x} = \bar{x} - T \frac{\partial \bar{x}}{\partial T},$$

die man unmittelbar aus den Definitionsgleichungen für \bar{x} und \bar{x} ableiten kann, vorausgesetzt, daß wir, wie im Vorhergehenden immer angenommen wurde, V als temperaturunabhängig ansehen dürfen, ermöglicht die Berechnung aller wichtigen thermodynamischen Eigenschaften der regulären Lösung. Die Übertragung dieser Ergebnisse auf Kristalle liegt nach den einleitend hervorgehobenen Bemerkungen auf der Hand. GUGGENHEIM selbst (27) hat gezeigt, daß die Ergebnisse der Theorie auf alle sogenannten regulären

Ansammlungen anwendbar sind. Zu diesen gehört auch der Mischkristall mit Überstrukturbildung oder Entmischung mit den in allen bisher behandelten Theorien ohnehin gemachten Einschränkungen. Allerdings konnte der Einbau der Fernordnung in die Theorie von GUGGENHEIM noch nicht vorgenommen werden. FOWLER und GUGGENHEIM (26) haben bewiesen, daß diese Einschränkung fallen gelassen werden kann, und damit beginnt diese Theorie auch vom kristallographischen Standpunkt sehr interessant zu werden. Wir wollen hier wenigstens für den Fall AB, und zwar zunächst für das Mischungsverhältnis 1 : 1 die Übertragung der Methode der regulären Lösungen auf einen Kristall mit Fernordnung vornehmen. Wir haben in diesem Fall also N—A-Atome und N—B-Atome (insgesamt also 2 N-Atome). Die Koordinationszahl, die für beide Atomarten wieder gleich angenommen wird, sei z. Wir teilen das Gitter wieder in a-Plätze und b-Plätze ein, und nehmen an, daß a-Plätze nur von b-Plätzen und umgekehrt b-Plätze nur von a-Plätzen umgeben sind. Für die einzelnen Bindungspaare führen wir folgende Symbole ein:

(II, 49) $[0, 1]$ = Anzahl der AA-Paare mit A-Atomen auf a-Plätzen mit A-Atomen auf b-Plätzen;

$[1, 0]$ = Anzahl der BB-Paare mit B-Atomen auf a-Plätzen mit B-Atomen auf b-Plätzen;

$[0, 0]$ = Anzahl der AB-Paare mit A-Atomen auf a-Plätzen mit B-Atomen auf b-Plätzen;

$[1, 1]$ = Anzahl der AB-Paare mit B-Atomen auf a-Plätzen mit B-Atomen auf a-Plätzen.

Unter Berücksichtigung der Definitionen (II, 49) gelten folgende Beziehungen

$$(II, 50) \quad [0, 0] + [0, 1] = [0, 0] + [1, 0] = z N r \\ [0, 1] + [1, 1] = z N (1 - r).$$

r ist hier die Anzahl der „richtig“ besetzten A- und in diesem Fall also auch B-Gitterplätze. Setzen wir in Analogie zum GUGGENHEIM'schen Ansatz $[0, 1] = z N x$, so lassen sich mittels Gleichung (II, 50) die Anzahl der übrigen Paare daraus berechnen.

Es ist

(II, 51)

$$[0, 0] = z N (r - x); \quad [0, 1] = z N x; \quad [1, 0] = z N x; \quad [1, 1] = z N (1 - r - x).$$

Damit berechnen wir die Energie

$$(II, 52) \quad E = z N V_{AB} + z N x (V_{AA} + V_{BB} - 2 V_{AB}) \\ = z N (V_{AB} + 2 x V); \quad V = \frac{V_{AA} + V_{BB}}{2} - V_{AB}.$$

Die quasichemische Gleichgewichtsformel lautet

$$(II, 53) \quad \frac{[0, 0] \cdot [1, 1]}{[0, 1] \cdot [1, 0]} = \exp 2 V/kT.$$

Man beachte hier die Verwandtschaft der analogen Beziehungen, die bei der Behandlung der BRAGG-WILLIAMS-Theorie in Gleichung (II, 9) gefunden wurde. Der einzige Unterschied von (II, 9) und (II, 53) liegt in der Definition von V. Hier ist die Analogie zum chemischen Massenwirkungsgesetz voll-

kommen klar. Man behandelt die A- und B-Atome auf den einzelnen Plätzen wie verschiedene Teilchen eines Gases, die Moleküle (Paare) bilden können, und wendet auf diese die bekannte Gleichgewichtsformel an. Setzen wir die Ergebnisse (II, 51) in (II, 53) ein, so erhält man die Beziehung

$$(r - \bar{x})(1 - r - \bar{x}) = \bar{x}^2 \exp 2V/kT,$$

deren Wurzel

$$(II, 54) \quad \bar{x} = \frac{\sqrt{1 + 4r(1-r)} [\exp 2V/kT - 1] - 1}{2(\exp 2V/kT - 1)} \text{ ist.}$$

Wir führen nun an Stelle von r den BRAGG-WILLIAMS'schen Fernordnungsparameter S ein (Gleichung II, 1) für $F_a = F_b = \frac{1}{2}$;

$$S = 2r - 1; r = \frac{1+S}{2}; 1-r = \frac{1-S}{2}.$$

Führen wir das Ergebnis in (II, 54) ein, so erhalten wir für \bar{x}

$$(II, 55) \quad \bar{x} = \frac{\sqrt{1 + (1-S^2)(\exp 2V/kT - 1)} - 1}{2(\exp 2V/kT - 1)}.$$

Damit ergibt sich durch Einsetzen in Gleichung (II, 52) die Energie als Funktion der Temperatur

$$(II, 56) \quad \frac{E}{NzV} - \frac{V_{AB}}{V} = \frac{1 - S^2}{\sqrt{1 + (1 - S^2)(\exp 2V/kT - 1)} + 1}.$$

Die uns hier interessierende freie Energie erhalten wir durch Integration der thermodynamischen Beziehung (siehe Gleichung (II, 39)).

$$\frac{\partial \left(\frac{F}{T} \right)}{\partial (1/T)} = E, \quad \text{also } \frac{F}{T} = \int E d \left(\frac{1}{T} \right) + \text{const.}$$

Wählt man $T = \infty$ als untere Grenze der Integration, so ergibt sich die Integrationskonstante zu $-k \ln W$ (folgt aus der Zustandssumme) mit

$$W = \left[\frac{N!}{(Nr)! [N(1-r)]!} \right]^2.$$

Führt man an Stelle von r wiederum S ein, so erhält man nach Ausführung der Integration unter Anwendung der STIRLING'schen Formel für W

$$(II, 57) \quad \frac{F - NzV_{AB}}{NkT} = (1+S) \ln(1+S) + (1-S) \ln(1-S) - 2 \ln 2 \\ + \frac{1}{2} z \left[(1+S) \ln \frac{\alpha + S}{(1+S)} + (1-S) \ln \frac{\alpha - S}{1-S} - 2 \ln \frac{\alpha + 1}{2} \right]$$

$$\text{mit} \quad \alpha = \sqrt{1 + (1 - S^2)(\exp 2V/kT - 1)}.$$

Für das thermodynamische Gleichgewicht erhalten wir nun aus $\frac{\partial F}{\partial S} = 0$

$$(II, 58) \quad \ln \frac{\alpha + S}{\alpha - S} = \left(1 - \frac{2}{z} \right) \ln \frac{1+S}{1-S}.$$

Eine nähere Untersuchung der Gleichung (II, 58) enthüllt grundsätzlich die gleichen Beziehungen wie die bisherigen Theorien. Insbesondere erhält man für die kritische Temperatur exakt den gleichen Wert, den man bei der Durchführung der BETHE'schen 1. Näherung für den gleichen Fall aus Gleichung (22) erhält. Dieser Wert war ja dort durch

$$x = 1 - 2/z \text{ (mit } x = \exp - V/kT)$$

$$\text{gegeben, also } -\frac{V}{kT} = \ln \left(1 - \frac{2}{z}\right) \text{ oder } \frac{V}{kT} = \ln \frac{z}{z-2}$$

die gleiche Beziehung erhalten wir auch aus Gleichung (II, 58).

Aber nicht nur die kritische Temperatur, sondern auch alle übrigen Ergebnisse sind mit dem BETHE'schen Ergebnis der 1. Näherung völlig äquivalent, der Beweis dieser Tatsache wurde von FOWLER und GUGGENHEIM gegeben und soll hier nicht durchgeführt werden. Diese Äquivalenz liegt nicht nur für das hier geführte Beispiel vor, sondern gilt ganz allgemein. Damit gewinnt die quasichemische Methode ihre besondere Bedeutung, sie ist in allgemeinen Fällen sehr viel einfacher durchzuführen als die BETHE'sche Berechnung. Ihre Hauptschwierigkeit liegt oft in der Integration der Energiegleichung zur Gewinnung der freien Energie. Schon die von FOWLER und GUGGENHEIM mitgeteilten Berechnungen eines A—B-Gitters mit variablem Mischungsverhältnis von A und B läßt die Vorzüge der quasichemischen Methode deutlich werden; denn hier liegen für das BETHE'sche Verfahren Berechnungen von EASTHOPE (18) und CHANG (20) (21) vor, die im Verhältnis zu der hier im folgenden kurz skizzierten Darstellung erheblich komplizierter sind. Wir wollen hier diesen allgemeineren Fall kurz streifen, um die besonderen Vorzüge der quasichemischen Methode herauszustellen.

Wir bezeichnen mit N_r die Anzahl der A-Atome auf a-Gitterplätzen und mit N_q die Anzahl von A-Atomen auf b-Gitterplätzen. ($N(r+q) = \Theta_A 2N$ = Anzahl der A-Atome). Die entsprechenden Größen für die B-Atome sind dann also $N(1-r)$ und $N(1-q)$ (Anzahl der B-Atome = $N[2 - (r+q)] = \Theta_B 2N$). Die entsprechende Anzahl der Paare A auf a- und B auf b-Plätzen bezeichnen wir wieder wie im vorigen Fall mit $[0,0]$, $[1,0]$, $[0,1]$ und $[1,1]$, und nehmen an, daß die Anzahl $[0,1] = z N_r$ sei. Dann gelten für die einzelnen Paarzahlen folgende Beziehungen

$$(II, 59) \quad [0,0] = z N (r - x); \quad [0,1] = z N x; \quad [1,0] = z N (1 - r - q + x); \\ [1,1] = z N (q - x).$$

Gleichung (II, 53) wird dann mit den Werten (II, 59) zu

$$(II, 60) \quad (r - \bar{x})(q - \bar{x}) = \bar{x}(1 - r - q + \bar{x}) \exp 2 V/kT.$$

Die Energie E wird in diesem Fall gleich

$$(II, 61) \quad E = z N (r + q) V_{AB} + z N (1 - r - q) V_{BB} + z N x 2 V.$$

Wir müssen nun den Fernordnungsparameter S neu festsetzen, für den ja die Definition in Gleichung (II, 1) voraussetzt, daß im geordneten Zustand ($S = 1$) alle A-Atome sich auf a-Gitterplätzen befinden müssen. Die jetzt eingeführte Definition von S lautet

$$(II, 62) \quad r = \Theta_A (1 + S); \quad q = \Theta_A (1 - S).$$

Man sieht ein, daß für $S = 1$ $N_F = 2 N \Theta_A$, also alle A-Atome auf a-Plätzen sind und für $S = 0$ $N_F = N \Theta_A$, also die Hälfte aller A-Atome auf a-Plätzen sind. Die Beziehungen für $1 - r$ und $1 - q$ sind, da $\Theta_A + \Theta_B = 1$

$$1 - r = \Theta_B - \Theta_A S \text{ und } 1 - q = \Theta_B + \Theta_A S.$$

Die mögliche Darstellung mit Θ_A allein wurde hier aus Symmetriegründen vermieden. Man kann nun mit Hilfe der Lösung für Gleichung (II, 60), die man in Gleichung (II, 61) einsetzt, unter Berücksichtigung der Beziehungen (II, 62) die Gleichung für die Energie aufstellen und erhält

$$(II, 63) \quad \frac{E - E_0}{N z V} = \frac{\sqrt{\dots} - 1 - (\Theta_B - \Theta_A) (\exp 2 V/kT - 1)}{\exp 2 V/kT - 1}$$

$$\sqrt{\dots} =$$

$$\sqrt{1 + [2(\Theta_B - \Theta_A) + 4\Theta_A^2(1 - S^2)] (\exp 2 V/kT - 1) + (\Theta_B - \Theta_A)^2 (\exp 2 V/kT - 1)^2}$$

Die freie Energie F gewinnt man dann durch die analoge Integration der thermodynamischen Beziehung (II, 39). Da zur Bestimmung des Gleichgewichts nur $\frac{\partial F}{\partial S}$ benötigt wird, haben FOWLER und GUGGENHEIM die Integration nur für diesen Ausdruck vorgenommen. Wir wollen diese neue formal mathematische Rechnung nicht durchführen, sondern nur noch das Ergebnis angeben:

$$(II, 64) \quad \frac{1}{N k T} \frac{\partial F}{\partial S} = \Theta_A \ln \frac{(1 + S) (\Theta_B + \Theta_A S)}{(1 - S) (\Theta_B - \Theta_A S)}$$

$$- z \Theta_A \ln \frac{\Theta_B + \Theta_A S^2 + (\Theta_B - \Theta_A S^2) (\exp 2 V/kT - 1) - S \sqrt{\dots}}{\exp 2 V/kT (1 - S) (\Theta_B - \Theta_A S)}$$

mit $\sqrt{\dots} =$

$$\sqrt{1 + [2(\Theta_B - \Theta_A) + 4\Theta_A^2(1 - S^2)] (\exp 2 V/kT - 1) + (\Theta_B - \Theta_A)^2 (\exp 2 V/kT - 1)^2}$$

Nullsetzen dieses Ausdrucks ergibt die Gleichgewichtsbedingung. Für die kritische Temperatur erhält man die Bedingungsgleichung

$$(II, 65) \quad \exp 2 V/kT_c = \frac{4 \left(\frac{z}{z-2} \right)^2 \Theta_A \Theta_B}{1 - \left(\frac{z}{z-2} \right)^2 (\Theta_A - \Theta_B)^2}$$

Dieser Ausdruck wurde bereits von EASTHOPE (18) unter Verwendung der BETHE'schen 1. Näherung gefunden. Die graphische Darstellung der Gleichung (II, 65) ist bereits in Fig. 5 wiedergegeben worden. Weitere Untersuchungen über den AB-Fall mit variabler Konzentration findet der Leser in der schon erwähnten Arbeit von CHANG (21).

In diesem Zusammenhang ist es lohnenswert, eine weitere Methode kurz zu streifen, die eigentlich die logisch einfachste, aber mathematisch im allgemeinen recht kompliziert ist. Es handelt sich dabei um eine rein kombinatorische Methode, die direkt von der Zustandssumme ausgeht. Wir haben

den Gedankengang schon bei der Besprechung des eindimensional ferro-magnetischen Modells von ISING (13) besprochen. Es liegt nahe, diese Methode auch auf drei Dimensionen zu übertragen. Wenn man in der Zustandssumme

$$Z = \sum_{\text{Konf.}} \exp - E_i/kT$$

alle Glieder mit gleichem Wert für E_i durch einen mathematischen Ausdruck angeben kann, ist die Durchführung der Summation zur Bildung der Zustandssumme möglich. Die Energie einer Konfiguration läßt sich nun mit

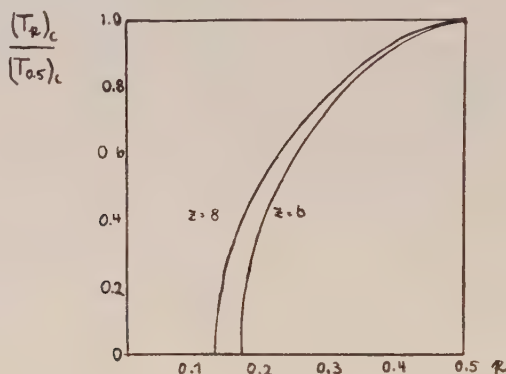


Fig. 5. Kritische Temperatur als Funktion der Konzentration für
 $z = 6$ (NaCl-Typ)
 $z = 8$ (CsCl-Typ)

Hilfe der x gemäß Formel (II, 61) angeben. Die Anzahl W_i der Konfigurationsmöglichkeiten mit der durch E_i gegebenen Energie, die für den eindimensionalen Fall streng berechnet werden kann, wurde von CHANG (28) (29) durch direkten Vergleich mit der BETHE'schen Methode bestimmt. Das rein formal mathematische Verfahren sei hier nicht erläutert. Diese Methode wird dadurch näher begründet, daß CHANG für das eindimensionale Modell die Identität seines Ergebnisses mit der mit Hilfe der BETHE'schen ersten Näherung erzielten Formel für $z = 2$ nachweist. FOWLER und GUGGENHEIM (26) können auf der anderen Seite zeigen, daß die Gleichgewichtsbedingung der Paare in der quasichemischen Methode unmittelbar erhalten wird, wenn man eine kombinatorische Näherungslösung für die Anzahl der gesuchten Verteilungsmöglichkeiten der Paare für ein bestimmtes x ausführt und dabei nicht berücksichtigt, daß im Kristallgitter die Paare eigentlich nicht unabhängig voneinander betrachtet werden dürfen (non-interference of pairs). Die dadurch erhaltene kombinatorische Formel muß natürlich wegen der schon gezeigten Äquivalenz der quasichemischen Methode mit der BETHE'schen ersten Näherung mit der von CHANG (28) erhaltenen Formel identisch sein.

Wir können im Rahmen dieser Zusammenfassung nicht auf die in dieser Richtung erschienenen Arbeiten eingehen, zumal die darin enthaltenen

Gedankengänge rein formal mathematischer Art sind und keine neuen physikalischen Gedankengänge entwickeln. Ich möchte jedoch auf einige wichtige Erweiterungen, die von CHANG und HO (30) durchgeführt wurden, hinweisen.

Wichtig erscheint mir im Zusammenhang mit der quasichemischen Methode noch eine neuerdings von YANG (31) angegebene Verallgemeinerungsmöglichkeit zu sein, die den Vorteil besitzt, daß sie erstens bessere Näherungen erzielt und weiterhin auf kompliziertere Systeme leicht angewendet werden kann. Der Vorteil des Verfahrens liegt darin, daß die für den A—B-Fall schon recht schwierige Integration der Energiegleichung hier durch eine LEGENDRE-Transformation ausgeführt wird. Der physikalische Gedankengang ist aber der gleiche wie bei FOWLER und GUGGENHEIM und wir können uns deshalb in der Darstellung auf äußerste Kürze beschränken. Wir erläutern das Verfahren am A—B-Fall mit konstantem Mischungsverhältnis 1 : 1. Wir ordnen den [0,0]-Paaren die Atomart x, den [1,0]-Paaren die Molekülart xy, den [0,1]-Paaren die Molekülart xz und den [1,1]-Paaren die Molekülart xyz des dreiatomigen Gases mit den Atomarten x, y, z zu. Man sieht sofort, daß die Anzahl der x-Atome gleich

$$(II, 66a) \quad [0,0] + [1,0] + [0,1] + [1,1] = Nz,$$

die Anzahl der y-Atome gleich

$$(II, 66b) \quad [0,1] + [1,1] = Nz (1 - r),$$

und die Anzahl der z-Atome gleich

$$(II, 66c) \quad [1,0] + [1,1] = Nz (1 - r) \quad \text{ist.}$$

Die Definitionen von r und z sind die gleichen wie in (II, 50). Wir wollen dabei in Erinnerung behalten, daß die Paare [0,0] und [1,1] A—B-Bindungen, [1,0] B—B-Bindungen und [0,1] A—A-Bindungen darstellen. Es sollen jetzt für die mittlere Anzahl der einzelnen Paaranzahlen die Gleichgewichtsformeln des dreiatomigen Gases aufgestellt werden, die bekannten Gleichungen sind (siehe FOWLER, Statistical Mechanics (32)):

$$(II, 67) \quad \begin{aligned} [0,0] &= \xi \exp - V_{AB}/kT, \\ [0,1] &= \xi \nu \exp - V_{AA}/kT, \\ [1,0] &= \xi \mu \exp - V_{BB}/kT, \\ [1,1] &= \xi \mu \nu \exp - V_{AE}/kT, \end{aligned}$$

wobei die Größen ξ , ν , μ aus den Bedingungsgleichungen (II, 66a—c) zu ermitteln sind. Wir erhalten daraus für die mittlere Energie

$$(II, 68) \quad \bar{E} = (\xi \exp - V_{AB}/kT) V_{AB} + (\xi \nu \exp - V_{AA}/kT) V_{AA} \\ + (\xi \mu \exp - V_{BB}/kT) V_{BB} + (\xi \nu \mu \exp - V_{AB}/kT) V_{AB}.$$

Führen wir die Hilfsfunktion

$$\varphi(\xi, \nu, \mu, T) = \xi \exp - V_{AB}/kT + \xi \nu \exp - V_{AA}/kT + \xi \mu \exp - V_{BB}/kT \\ + \xi \nu \mu \exp - V_{AB}/kT$$

ein, so sieht man unmittelbar, daß die Energie E sich durch φ ausdrücken läßt. Es ist offenbar

$$(II, 69) \quad \bar{E} = kT^2 \frac{\partial \varphi}{\partial T}.$$

Es gelten folgende Beziehungen

$$(II, 70) \quad \xi \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} = z N; \quad \mu \frac{\partial \varphi}{\partial \mu} = z N (1 - r); \quad \nu \frac{\partial \varphi}{\partial \nu} = z N (1 - r).$$

Hier haben wir so getan, als ob die ξ, μ, ν und T unabhängige Variable seien; in Wirklichkeit sind sie es aber nicht, sondern Funktionen von T und r . Faßt man daher die Gleichungen (II, 70) als Definitionsgleichungen auf, so kann die LEGENDRE-Transformation

$\ln \xi \rightarrow z N, \ln \nu \rightarrow z N (1 - r), \ln \mu \rightarrow z N (1 - r), T \rightarrow T$
einführen.

Die Integration der Energiegleichung gestaltet sich nun sehr einfach. Die thermodynamische Beziehung

$$(II, 71) \quad \frac{\partial (F/kT)}{\partial (1/T)} = -\frac{E}{kT^2} = \frac{\partial \varphi}{\partial T}$$

zeigt uns unmittelbar den Zusammenhang zwischen der freien Energie und unserer Funktion φ . Die noch offene Frage der Integrationskonstanten wird dabei durch die LEGENDRE-Transformation gelöst. Für den Leser, dem die Technik der LEGENDRE-Transformation nicht geläufig ist, sei hier die Integration über das totale Differential durchgeführt. Wir fassen $\varphi(\xi, \nu, \mu, T)$ als Funktion der unabhängigen Variablen auf und bilden das totale Differential von φ

$$(II, 72) \quad d\varphi = \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} d\xi + \frac{\partial \varphi}{\partial \mu} d\mu + \frac{\partial \varphi}{\partial \nu} d\nu + \frac{\partial \varphi}{\partial T} dT.$$

Gesucht ist der Wert des $\int \frac{\partial \varphi}{\partial T} dT$, integriert von $T = \infty$ als untere

Grenze und T als obere Grenze. Das totale Differential hat nun die angenehme Eigenschaft, daß die Integration unabhängig von Integrationsweg ist. Wir können also hier ruhig die Variablen als unabhängig betrachten, und müssen nur beachten, daß die für die einzelnen Variablen eingesetzten Grenzen mit den durch T vorgeschriebenen Grenzen im Einklang sind. Wir setzen die Beziehungen (II, 70) in (II, 72) ein und erhalten

$$d\varphi = z N \frac{d\xi}{\xi} + z N (1 - r) \frac{d\nu}{\nu} + z N (1 - r) \frac{d\mu}{\mu} + \frac{\partial \varphi}{\partial T} dT.$$

Integrieren wir diesen Ausdruck von $T = \infty$ bis T , so ergibt sich

$$(II, 73) \quad \int_{\infty}^T \frac{\partial \varphi}{\partial T} dT = \varphi - z N \ln \xi - z N (1 - r) \ln \nu - z N (1 - r) \ln \mu \Big|_{T=\infty}^T \\ = \Psi(r, T) \Big|_{T=\infty}^T = \Psi(r, T) - \Psi(r, \infty)$$

mit

$$(II, 74) \quad \Psi(r, T) = \varphi(r, T) - z N \ln \xi - z N (1 - r) \ln \nu - z N (1 - r) \ln \mu.$$

Das ist aber das gleiche Ergebnis, das uns die Durchführung der LEGENDRE-Transformation liefern würde. Die Werte für ξ , v , μ , lassen sich aus den Gleichungen (II, 67) und (II, 66a—c) ermitteln. Für $T = \infty$ ist

$$\xi = z N r^2, \mu = v = \frac{1-r}{r}.$$

Für T führen wir die Rechnung nicht aus.

Damit erhalten wir

$$\begin{aligned} \text{(II, 75)} \quad \frac{F}{kT} &= \int_{\infty}^T \frac{\partial \varphi}{\partial T} dT = \varphi_T - z N \ln \xi_T - z N (1-r) \ln \mu_T \\ &\quad - z N (1-r) \ln v_T - \varphi_{\infty} + z N \ln z N r^2 + 2 z N (1-r) \ln \frac{1-r}{r} \\ &= z N \ln \frac{z N r^2}{\xi_T} + z N (1-r) \ln \frac{(1-r)^2}{r^2 \mu_T v_T}, \end{aligned}$$

da $\varphi_T = \varphi_{\infty} = z N$ ist.

Weil wir hier an sich nur die Methode des Verfahrens zeigen wollten, können wir an dieser Stelle mit der Weiterführung der Rechnung abschließen. Man sieht unmittelbar, daß der quasichemische Ansatz nicht nur auf Bindungspaare, sondern auch auf Atomgruppen angewendet werden kann, ohne daß die Berechnungen irgendwie gestört werden. Dabei würde lediglich die Anzahl der Bedingungen (II, 66) und (II, 67) erhöht, das Rechenverfahren bleibt grundsätzlich das gleiche. YANG hat diese Methode auch auf den Fall AuCu_3 ausgedehnt, dabei allerdings nicht die gesamten Gruppen der zwölf Nachbarn, sondern nur eine tetraedrische Gruppe von Atomen erfaßt. Eine weitere Anwendung auf das System Au—Cu findet der Leser in einer neueren Arbeit von LI (33).

Damit sollen die Erörterungen über die quasichemische Methode abgeschlossen werden. Die Vorzüge liegen offenbar in ihrer mathematischen Einfachheit und deswegen großen Verallgemeinerungsfähigkeit. Insbesondere ist das von YANG angewandte Verfahren der Einführungen der LEGENDRE-Transformationen sehr leicht durchführbar, da sich die Gleichungen im Prinzip nicht ändern. Die ursprüngliche Beschränkung der Genauigkeit auf diejenigen der BETHE'schen 1. Näherung wurde durch das letztere Verfahren ebenfalls beseitigt. Damit scheint die quasichemische Methode eines der wertvollsten Hilfsmittel zur theoretischen Bearbeitung komplizierter fehlgeordneter Mischkristalle zu sein. Die Beschränkungen ihrer Anwendbarkeit sind natürlich die gleichen wie bei den bisher behandelten Problemen, da auch in dieser Theorie eventuelle Gitterstörungen mechanischer Art nicht erfaßt werden können.

II, 6. Die Methode der Cluster-Integrale.

Wir wollen jetzt eine weitere Methode der Behandlung unseres Fehlordnungsproblems diskutieren, die wesentlich allgemeiner als die vorangegangenen Theorien, aber in der numerischen Ausrechnung ziemlich mühsam ist, und deshalb noch nicht sehr oft auf Kristalle angewendet wurde.

Die Methode der Cluster-Integrale geht zurück auf einige Arbeiten von MAYER und Mitarbeitern (34) (35) (36) (37), in der die statistische Behandlung des Kondensationsproblems realer Gase abgeleitet wird. Eine gute zusammenfassende Darstellung über dieses Gebiet findet der Leser in einer Arbeit von BORN und FUCHS (38) sowie in dem Buch „Statistical Mechanics“ von MAYER und GÖPPERT-MAYER (39). Von FUCHS (40) wurde diese Methode auf Kristallgitter übertragen; diese Arbeit gewinnt deshalb besonderes Interesse, weil in ihr gerade die andere Seite des Fehlordnungsproblems, nämlich die Entmischung, besonders berücksichtigt wird.

Zum besseren Verständnis wollen wir hier zunächst auf die Behandlung der Gase eingehen, um die Ergebnisse dann in analoger Weise auf Kristallgitter zu übertragen. Ich will im folgenden weitgehend die Bezeichnungsweise von BORN und FUCHS (38) verwenden, da ich hier die Berechnung nicht explizit durchführen werde; der Leser kann dann in einfacher Weise die entsprechenden Beweise in der Originalarbeit nachlesen.

Die Zustandssumme eines Gases wird allgemein dargestellt durch

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \dots \int \exp - (T + U)/kT \, dp_1 \dots dp_{3N} \, dq_1 \dots dq_{3N}.$$

Hierbei ist

T = kinetische Energie

U = potentielle Energie

h = PLANCK'sches Wirkungsquantum.

Die Integration erfolgt über den gesamten Phasenraum der $3N$ -Orts- und $3N$ -Impulskoordinaten. Wenn wir annehmen, daß die kinetische Energie unabhängig von der jeweils eingenommenen Konfiguration ist, kann die Integration über den Impulsraum getrennt vollzogen werden; das ergibt in bekannter Weise

$$(II, 76) \quad Z = \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{1}{N!} \int \dots \int \exp - V/kT \, dq_1 \dots dq_{3N}.$$

Liegen nun Zentralkräfte vor, so ist die potentielle Energie nur eine Funktion des Abstandes und nicht der relativen Lage der Teilchen zueinander. Dann kann man das Potential irgendeiner Konfiguration ausrechnen. Es ist

$$(II, 77) \quad V = \sum_{1 \leq i \leq j \leq N} v(r_{ij})$$

r_{ij} ist dabei der Abstand des i -ten Teilchens vom j -ten Teilchen. Die Summation hat unabhängig über alle Teilchen zu erfolgen, wobei die Einschränkung $1 \leq i \leq j \leq N$ bedeuten soll, daß jedes Potential nur einmal gezählt wird. Jedem Punkt im Konfigurationsraum ist also ein bestimmter Wert von V zugeordnet. An Stelle der $v(r_{ij})$ führen wir die Funktion f_{ij} ein, die durch die Beziehung

$$(II, 78) \quad \exp (-v(r_{ij})/kT) - 1 = f_{ij}$$

definiert ist. Dann wird das Integral (II, 76) über den Konfigurationsraum

$$(II, 79) \quad \int \dots \int = \int \dots \int \prod (f_{ij} + 1) d q_1 \dots d q_{3N} \\ = \int \dots \int \left[1 + \sum_{i > j} f_{ij} + \sum_{\substack{i > j \\ i' > j'}} f_{ij} f_{i'j'} + \dots \right] d q_1 \dots d q_{3N}.$$

Wir führen jetzt dieselbe Vernachlässigung ein, die bisher allen Methoden zugrunde lag, nämlich $v(r_{ij}) = 0$ für Teilchen, die nicht unmittelbare Nachbarn sind. Das vereinfacht die Auswertung der Summen in Gleichung (II, 79) sehr, da wir bei der Integration nur solche Teile des Konfigurationsraumes zu berücksichtigen haben, für welche die in den Summen stehenden Produkte nicht verschwinden. Es kann also die Integration der verschiedenen Glieder der Summen nur über ein Teilchen unabhängig durchgeführt werden, die anderen Teilchen geben ja nur einen Beitrag, wenn sie sich in der unmittelbaren Nachbarschaft dieser Teilchen befinden. Damit ergibt sich ein Zuordnungsprinzip zu jedem Produkt der f_{ij} zu Cluster, dessen Bedeutung wir an einem Beispiel erläutern wollen.

Das Glied

$$f_{12} f_{23} f_{34} f_{56} f_{67} f_{57} f_{89},$$

in dem die einzelnen Faktoren nur dann Anteile ergeben, wenn die durch die Indizes gekennzeichneten Teilchen benachbart sind, zeigt, daß die Teilchen 1—4, 5—7 und 8,9 Cluster bilden müssen, wenn ihre Beiträge zur Integration über den Konfigurationsraum nicht verschwinden sollen. Wir haben also im obigen Beispiel eine Einteilung in 1 Cluster von 4, 1 Cluster von 3 und 1 Cluster von 2 Molekülen. Die Indizes geben an, welche Verknüpfungen bestehen müssen, ohne jedoch zunächst auf die geometrische Realisierbarkeit Bezug zu nehmen. Das ist eine Aufgabe, die dann bei der vorzunehmenden Integration über den Konfigurationsraum berücksichtigt werden muß. Alle übrigen Teilchen müssen in bezug auf das obige Glied als frei beweglich angesehen werden, da ja deren Nachbarschaftsanteile nicht in diesem Glied enthalten sind. Man sieht auch unmittelbar, daß die Cluster unter sich frei beweglich sind. Wir fassen nun alle möglichen Cluster von insgesamt 1 Teilchen zu einem Clusterintegral b_1 zusammen, das wir wie folgt definieren:

$$(II, 80) \quad 1! b_1 = \int \dots \int \sum \prod f_{ij} d q_1 \dots d q_{3(l-1)}.$$

Die Summierung im Integral muß über alle Möglichkeiten, auf die man einen Cluster von vorgegebenen 1 Indizes bilden kann, erfolgen. Die Integration darf nur über 1—1 Teilchen ausgeführt werden, da, wie vorhin bemerkt wurde, ein Teilchen als frei beweglich angesehen werden kann und nur den Beitrag V im Konfigurationsintegral liefert.

Jeder Term unseres Integrals über den Konfigurationsraum enthält m_1 Cluster, bestehend aus 1 Teilchen, m_2 Cluster aus 2 Teilchen, m_l Cluster aus 1 Teilchen.

Dabei muß natürlich die Nebenbedingung

$$\sum_1 l m_l = N$$

erfüllt sein. Das statistische mechanische Gewicht dieses Terms ist durch die Anzahl der Permutationen der N -Teilchen bestimmt, allerdings muß man dabei beachten, daß die $l!$ Permutationen des Clusters l und die $m_l!$ Vertauschungen der gleichen Cluster keine neuen Anordnungen ergeben. Damit erhalten wir für das statistisch mechanische Gewicht des betrachteten Terms

$$\frac{N!}{(1!)^{m_1} (2!)^{m_2} \dots (l!)^{m_l} m_1! \dots m_l!} = N! \prod_1 \frac{1}{(l!)^{m_l} m_l!}.$$

Das gesamte Integral über den Konfigurationsraum erhält man durch die Summierung über alle möglichen Kombinationen von m_1 Cluster der Größe 1, m_l Cluster der Größe l mit Nebenbedingung $\sum l m_l = N$

$$(II, 81) \int \dots \int = N! \sum_{\substack{m_l \\ \sum l m_l = N}} \prod_1 \frac{(V l! b_l)^{m_l}}{(l!)^{m_l} m_l!} = N! \sum_{m_l} \prod_1 \frac{(N v b_l)^{m_l}}{m_l!} \text{ mit } v = \frac{V}{N}.$$






v = mittl. freies Volumen pro Teilchen.

Damit ist das Problem der Ermittlung der Zustandssumme auf die Auswertung der sogenannten Cluster-Integrale zurückgeführt worden. Für die Auswertung wird von MAYER und GÖPPERT-MAYER eine Zerlegung der Cluster-Integrale in reduzible und irreduzible Cluster vorgenommen, die eine große Vereinfachung bedeuten. Unter einem irreduziblem Cluster versteht man einen Cluster, dessen zugeordnete Faktoren f_{ij} nicht in zwei Gruppen aufgespalten werden können, daß beide Gruppen nur einen gemeinsamen Index besitzen. Ein Beispiel möge das erläutern. Der zu $f_{12} f_{23} f_{13} f_{34} f_{45}$ gehörige Cluster ist reduzibel, er kann nämlich in die Gruppen $f_{12} f_{23} f_{13}$, f_{34}, f_{45} aufgespalten werden, so daß jede Gruppe nur einen Index gemeinsam hat. Der Cluster $f_{12} f_{23} f_{13}$ ist dagegen irreduzibel, denn jede weitere Aufspaltung bringt immer eine Gruppe mit zwei gemeinsamen Indizes zustande.

Man kann nun auf rein kombinatorischem Wege zeigen, daß jedes allgemeine Cluster-Integral in eine Summe von Produkten irreduzibler Cluster-Integrale zerlegt werden kann, auf diese Weise ist das kombinatorische Problem der Auffindung aller möglichen Cluster der Größe l wesentlich vereinfacht. Wir wollen hier den Beweis nicht antreten, der Leser findet ihn ausführlich dargestellt in der bereits erwähnten Arbeit von BORN und FUCHS (38).

Man kann die irreduziblen Cluster auch graphisch darstellen, nur muß man dabei beachten, daß diese Darstellung nicht etwa die geometrische Konfiguration wiedergibt, sondern nur die im betreffenden Cluster gerade vorherrschende „Bindung“ darstellt. Die Frage der Geometrie muß dann erst

bei Ausführung der Integration über den Konfigurationsraum berücksichtigt werden. Wir wollen hier die einfachsten irreduziblen Cluster darstellen:

β_1	1	irreduzibler Cluster		f_{12}
β_2	1	„ „		$f_{12} f_{23} f_{13}$
β_3	3	„ „ β_{30}		$f_{12} f_{23} f_{34} f_{14}$
6	„ „ β_{31}		$f_{12} f_{13} f_{14} f_{23} f_{34}$	
1	„ „ β_{32}		$f_{12} f_{13} f_{14} f_{23} f_{24} f_{34}$	

Die Anzahl der irreduziblen Cluster erhält man durch die Ermittlung der möglichen Änderungen der Indizes der dazugehörigen Produkte, ohne daß die dazugehörige graphische Darstellung sich ändert.

Man erhält die allgemeinen Cluster-Integrale aus den möglichen irreduziblen Clusterintegralen vermittels der Gleichung

$$(II, 82) \quad I^2 b_1 = \sum_{\substack{\mu_v \\ \sum_v \mu_v = 1-1}} \prod_v \frac{(I \beta_v)^{\mu_v}}{\mu_v!} \quad \begin{array}{l} v \text{ bezeichnet dabei die Teilchenzahl des} \\ \text{irreduziblen Clusters und } \mu_v \text{ die Anzahl} \\ \text{der irreduziblen Cluster der Größe } v. \end{array}$$

Daß hier $\sum_v \mu_v = 1 - 1$ ist, liegt an der Verknüpfung der irreduziblen Cluster bei der Integration. Die Summierung über die μ_v hat also wieder über alle Möglichkeiten der Zusammenstellung der irreduziblen Cluster zu erfolgen unter Beachtung der Nebenbedingungen $\sum_v \mu_v = 1 - 1$. Wir bemerken hier noch, daß die Gleichungen (II, 81) und (II, 82) sehr verwandt sind, und wir aus diesem Grunde die Auswertung dieser Gleichungen, die man recht gut mit funktionentheoretischen Hilfsmitteln vornehmen kann, mit einem einzigen Ansatz lösen können. Wir wollen die rein formal mathematische Ausrechnung des kombinatorischen Anteils des Konfigurationsintegrals und der Cluster-Integrale nur ganz kurz in ihrem Gedankengang ausführen. Gemäß (II, 81) und (II, 82) ist

$$(II, 83) \quad \frac{\int \dots \int}{N!} = \sum_{\substack{m_1 \\ \sum_1 m_1 = M}} \prod_1 \frac{(I x_1)^{m_1}}{m_1!} = F(M, I, x_1, x_2, \dots) \quad \begin{array}{l} M = N \\ x_1 = v b_1; \\ I = N \end{array}$$

$$I^2 b_1 = \sum_{\substack{\mu_v \\ \sum_v \mu_v = 1-1}} \prod_v \frac{(I x_v)^{\mu_v}}{\mu_v!} = F(M, I, x_1, x_2, \dots) \quad \begin{array}{l} M = 1 - 1 \\ x_v = \beta_v \\ I = 1 - 1 \end{array}$$

Wir führen nun eine neue Variable ξ_ν ein und können zeigen, daß die Gleichungen (II, 83) mit den Koeffizienten der Entwicklung der Exponentialfunktion $\exp(I \sum_\nu x_\nu \xi_\nu)$ identisch sind. Diese lautet

$$\exp(I \sum_\nu x_\nu \xi_\nu) = \sum_m \frac{1}{m!} (\sum_\nu I x_\nu \xi_\nu)^m.$$

Man kann durch einfache Kunstgriffe der Ummumerierung der Summierung und Zerlegung von m zeigen, daß die obige Gleichung durch folgenden Ausdruck dargestellt werden kann (siehe dazu BORN und FUCHS (38).

$$\exp(I \sum_\nu x_\nu \xi_\nu) = \sum_M \xi^M \sum_{\substack{\mu_\nu \\ \sum_\nu \mu_\nu = M}} \prod_\nu \frac{(I x_\nu)^{\mu_\nu}}{\mu_\nu!}.$$

Definiert man nun eine neue Funktion

$$G_\lambda(\xi, x_1, x_2, \dots) = \sum_{\nu=1}^{\infty} x_\nu \xi^\nu \nu^\lambda,$$

welche die Eigenschaft besitzt:

$$(II, 84) \quad \frac{\partial}{\partial \xi} G_\lambda = \frac{1}{\xi} G_{\lambda+1};$$

dann ist

$$\exp I \sum_\nu x_\nu \xi^\nu = \exp I G_0(\xi, x_1, x_2, \dots) = \sum_M F(M, I, x_1, x_2, \dots) \xi^M.$$

Nach dem CAUCHY'schen Integraltheorem ist dann

$$(II, 85) \quad F(M, I, x_1, \dots) = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{\exp I G_0(\xi, x_1, \dots)}{\xi^{M+1}} d\xi.$$

Die in (II, 85) dargestellte analytische Funktion ist offenbar innerhalb des Kreises mit dem Radius des Konvergenzkreises von $G_0(\xi, x_1, \dots)$ regulär mit Ausnahme an der Stelle $\xi = 0$. Wählen wir zur Ausführung der Integration einen Kreis mit dem noch frei zu wählenden Radius $\xi = Z \exp i\varphi$ bzw. $\rho \exp i\varphi$ und führen wir die Lösungen des asymptotischen Wertes für große M und I nach der Sattelpunktmethode durch, so erhält man schließlich die Näherungslösungen für große N und l

$$(II, 86) \quad \frac{\int \dots \int}{N!} = \frac{\exp N G_0(Z, v b_1, \dots)}{Z^N \sqrt{2\pi N G_2(Z, v b_1, \dots)}},$$

$$P^2 b_1 = \frac{\exp l G_0(\rho, \beta_1, \dots)}{\rho^{l-1} \sqrt{2\pi l G_2(\rho, \beta_1, \dots)}}$$

$$\text{mit} \quad G_\lambda(z, v b_1, \dots) = v \sum_{\nu=1}^{\infty} b_\nu z^\nu \nu^\lambda; \quad G_\lambda(\rho, \beta_1, \dots) = \sum_{\nu=1}^{\infty} \beta_\nu \rho^\nu \nu^\lambda.$$

wobei z und ρ durch die Gleichungen

$$G_1(z, v b_1, \dots) = 1, \\ G_1(\rho, \beta_1, \dots) = 1 \quad \text{definiert sind.}$$

Wir wollen an dieser Stelle mit den Betrachtungen über reale Gase abbrechen. Die Berechnung der interessierenden thermodynamischen Größen ist mit der Rückführung der Integration über den Konfigurationsraum auf die irreduziblen Cluster-Integrale als gelöst zu betrachten. Man kann schon ohne Kenntnis der einzelnen Integrale sehr wichtige Aussagen machen. Allerdings sind sie in bezug auf die Kondensation wohl deswegen nicht gültig, weil die irreduziblen Cluster-Integrale als volumenunabhängig betrachtet wurden. Das gilt aber sicher nicht im Bereich der Kondensation. Über eine Erweiterung in dieser Richtung siehe die bereits erwähnte Arbeit von MAYER und HARRISON (35).

Die Berechnung der irreduziblen Cluster-Integrale ist aber eine sehr mühsame Arbeit; sie wurde von MAYER und Mitarbeitern mit dem LONDON'schen Potentialansatz für VAN-DER-WAALS-Kräfte nur für β_1 durchgeführt. Mit Exponentialansätzen, für welche die Integration einfacher auszuführen ist, gelang ihnen die Berechnung bis einschließlich β_3 . Damit scheint die quantitative Anwendung der Theorie sehr in Frage gestellt. Trotzdem sind ihre Ergebnisse, die man auch ohne Kenntnis der irreduziblen Cluster-Integrale erhalten kann, von weittragender Bedeutung, und sind zweifellos ein wesentlicher Fortschritt in der Entwicklung der Theorie realer Gase.

Es erhebt sich nun die Frage, wie weit die hier angegebenen Berechnungen auf Kristalle anwendbar sind. Wir haben es bisher ja nur mit einer Teilchenart zu tun gehabt. Es läßt sich aber leicht zeigen, daß diese Ergebnisse auch auf einen Mischkristall mit zwei Komponenten übertragbar sind. Unser Mischkristall habe insgesamt N Atome, von denen ein Bruchteil C_a A- und $C_b = 1 - C_a$ B-Atome sind. Die Anzahl der A-Atome beträgt also $C_a N$ und die der B-Atome $C_b N = (1 - C_a) N$. Wie wir bereits bei der Besprechung der quasichemischen Methode gezeigt haben, ist aber die Berechnung der Energie durch die Angabe der Verteilung der A-Atome gegeben. Bezeichnen wir die Anzahl der A-A-Bindungen einer vorgegebenen Verteilung mit x , so ist gemäß Gleichung (II, 44) die Energie für eine bestimmte Konzentration durch

$$(II, 87) \quad E = x(V_{AA} + V_{BB} - 2V_{AB}) + \text{const} \\ = xV + \text{const}$$

gegeben.

Man braucht also nur die Verteilung der A-Atome zur Berechnung der Energie. Damit haben wir an Stelle der Cluster im Gasraum nur die Cluster der A-Atome auf den N Gitterplätzen zu berücksichtigen. Die Integration im Konfigurationsraum wird durch die Summation jedes einzelnen Atoms über N Gitterplätzen ersetzt. In Analogie zu Gleichung (II, 78) führen wir wieder die f_{ij} , definiert durch

$$(II, 88) \quad \exp - V_{ij}/kT - 1 = f_{ij}$$

ein, wobei

$v_{ij} = V$ für Atome, die nächste Nachbarn sind, also $f_{ij} = \exp - V/kT - 1$

$v_{ij} = \infty$ für identische Atome, also $f_{ij} = -1$

$v_{ij} = 0$ für alle übrigen Atome, also $f_{ij} = 0$.

Damit wird die Zustandssumme

$$(II, 89) \quad Z \exp - \text{const}/kT = \frac{1}{c_a N!} \sum_{i_1=1}^N \dots \sum_{i_M=1}^N \prod_{1 \leq i \leq j \leq c_a N} (1 + f_{ij}) .$$

Die Äquivalenz von Gleichung (II, 89) und (II, 79) ist unmittelbar evident, und der nun folgende Gedankengang ist vollkommen gleichwertig mit den Überlegungen, die wir bei der Behandlung der realen Gase angestellt haben. Statt der Integrationen haben wir es hier nur mit Summationen zu tun. Die Cluster-Integrale werden also zu Cluster-Summen, die irreduziblen Cluster-Integrale zu irreduziblen Cluster-Summen. Auch die funktionentheoretische Auswertung der kombinatorischen Formeln (II, 81) und (II, 82) ändert sich nicht, da ja die Cluster-Summen als unabhängige Größen in Erscheinung treten und nicht vom Auswertungsverfahren betroffen werden. An Stelle von N haben wir natürlich $c_a N$ einzusetzen, und statt des Volumens V tritt hier nur N auf. An Stelle von $\frac{V}{N}$ haben wir hier also $\frac{N}{c_a N} = \frac{1}{c_a}$ einzusetzen. Formal gesehen benötigen wir hier nur die Existenz von N Gitterplätzen, während an die Geometrie des Gitters keinerlei Forderungen zu stellen sind. Praktisch sind wir hier aber auf solche Fälle beschränkt, bei denen auch die Gittergeometrie unabhängig vom Ordnungsgrad ist, denn in diesem Ansatz sind nicht die Verzerrungsarbeiten des Gitters enthalten, die auftreten müssen, wenn die Gittergeometrie der A-Atome mit denjenigen der B-Atome nicht einigermaßen übereinstimmt.

Wir wollen die einzelnen von FUCHS (40) gegebenen Anwendungen des Verfahrens nicht ableiten. Im Kristall können die Cluster-Summen natürlich ausgewertet werden, auch hier ist das Verfahren trotz des Fortfalls der schwierigen Integration mit komplizierten Kraftgesetzen noch sehr umständlich. Es ist klar, daß diese Methode besonders gut geeignet ist, den bisher weniger betrachteten Fall der Unordnungsübergänge zu beschreiben, nämlich

$$V = V_{AA} + V_{BB} - 2 V_{AB} < 0.$$

Bisher haben wir ja immer stillschweigend vorausgesetzt, daß $V > 0$, also bei tiefen Temperaturen Überstrukturbildung vorliegt. $V < 0$ führt aber bei tiefen Temperaturen zu einem Zweiphasengebiet, also zur Entmischung. FUCHS leitet nun alle wichtigen Beziehungen, wie die Löslichkeitsgrenze in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration, die Festlegung der kritischen Temperatur für die Entmischung, das Verhalten der spezifischen Wärme als Funktion der Temperatur usw. ab. Er vergleicht seine Ergebnisse mit den von KIRKWOOD nach der Semi-Invariantenmethode (41) und von RUSHBROOKE (25) nach der quasichemischen Methode erhaltenen Ergebnissen und findet, daß die Reihenentwicklungen bis zu den dritten Potenzen übereinstimmen. Das von FUCHS aufgestellte Zustandsdiagramm einer binären festen Lösung des kubisch raumzentrierten Gitters hat die bekannte Form und ist in Fig. 7 in bezug auf ihren qualitativen Umlauf wiedergegeben. Alle Ergebnisse beziehen sich aber nur auf das thermodynamische Gleich-

gewicht. Oberhalb der Löslichkeitslinie haben wir den homogenen Mischkristall, während unterhalb Entmischung in zwei Phasen der durch das Zustandsdiagramm angegebenen Zusammensetzung eintritt.

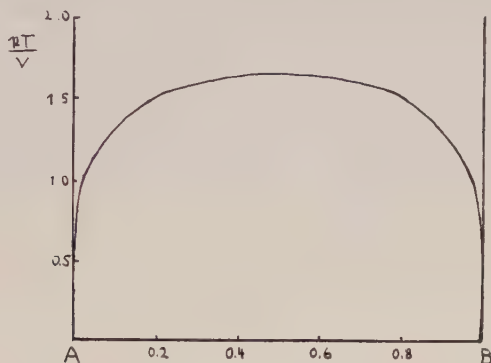


Fig. 7. Zustandsdiagramm einer binären festen Lösung mit Entmischung.

II, 7. Ein kinetischer Ansatz für das Entmischungsproblem.

Wir haben im letzten Absatz das Gebiet der Entmischung kurz gestreift. Das Problem in den bisher behandelten Theorien gewinnt aber insofern noch kein besonderes Interesse, weil sie nur in der Lage sind, solche Ausscheidungserscheinungen zu beschreiben, bei denen keine Änderungen der Gitterkonstanten eintreten. Diese sind aber sowohl vom technischen als auch theoretischen Standpunkt viel weniger interessant, als Fälle, bei denen die Gittergeometrie des Ausgeschiedenen wesentlich verschieden von der des Mischkristalls ist. Durch die bisher behandelten Probleme ohne Änderung der Gittergeometrie wird der Anschein erweckt, als ob für $V > 0$ bei genügend tiefer Temperatur immer Überstrukturbildung und für $V < 0$ immer Entmischung eintreten muß; das braucht aber keineswegs der Fall zu sein. Starke Veränderungen der Gittergeometrie können sich auch im Fall $V > 0$ als „Entmischung“ zu erkennen geben. Man kann das leicht qualitativ einsehen. Nehmen wir an, A- und B-Atome haben die Neigung, unter Ausbildung eines wesentlich geringeren Abstands als er im Wirtgitter realisierbar ist, feste Bindungen einzugehen. Die Einnahme eines geringen Abstandes zur Gewinnung des Energieminimums von V_{AB} bedingt aber eine Verzerrungsarbeit des Wirtgitters. Für ein Paar allein ist die Verzerrungsarbeit zu groß gegenüber dem Energiegewinn aus der Wechselwirkungsenergie V_{AB} ; dagegen werden unter bestimmten Bedingungen mehrere Paare zusammen diese Verzerrungsarbeit leisten können, d. h. es gibt keine „Überstrukturbildung“, sondern praktisch Ausscheidung von „Überstruktur“-Gebieten, die besonders dann deutlich in Erscheinung treten, wenn die Konzentration der einen Komponente gering ist; das ist aber in solchen Fällen meist der Fall, weil die Mischbarkeit durch die Existenz der starken AB-Bindung sehr beeinträchtigt wird. Diese Fragen sind für Aushärtung technisch wichtiger Legierungen von großer Bedeutung und ihre Lösungen können sehr zur

Klärung mancher interessanten Probleme beitragen. Es ist unmittelbar klar, daß für einen solchen Fall nicht Berechnungen mit der Annahme des thermodynamischen Gleichgewichts herangezogen werden können, weil dieses oft gar nicht erreicht wird. Es ist von viel weitgehendem Interesse, einiges über die Kinetik solcher Vorgänge zu erfahren. Schon allein Platzwechselschwierigkeiten können verhindern, daß sich das thermodynamische Gleichgewicht einstellt.

In dieser Richtung hat R. BECKER (42) (43) einige Ansätze ausgeführt*). Sie gehen auf die EINSTEIN-SMOLUCHOWSKI'sche Theorie der Kondensation zurück. Wie BECKER und DÖRING (44) gezeigt haben, kann man für das Kondensationsproblem folgenden Lösungsansatz ausführen. Nennen wir p_r den Dampfdruck eines Tröpfchens vom Radius r und p_∞ den Dampfdruck eines unendlich großen Tropfens, so gewinnt man aus dem Vergleich der beim Kondensationsprozeß gewonnenen Arbeit mit der gegen die Oberfläche zu leistenden Arbeit bei der Entfernung der gleichen Maße aus dem Tröpfchen folgende thermodynamische Beziehung zwischen dem Dampfdruck des Tröpfchens vom Radius r und der Oberflächenspannung.

$$kT \ln \frac{p_r}{p_\infty} = \frac{M}{\rho} \frac{2\sigma}{r} \quad \begin{array}{l} M = \text{Molekulargewicht} \\ \rho = \text{Dichte der Flüssigkeit} \\ \sigma = \text{Oberflächenspannung.} \end{array}$$

daraus folgt

$$(II, 90) \quad p_r = p_\infty \exp \left(\frac{2M\sigma}{\rho r} \cdot \frac{1}{kT} \right).$$

Da p der Dampfdruck des übersättigten Dampfes ist, erkennt man ohne weiteres, daß unser Tröpfchen solange nicht wachstumsfähig ist, wie sein Dampfdruck über dem des übersättigten Dampfes liegt; d. h. ist $r < r_k$, wobei r_k durch den Dampfdruck p_r definiert ist, bei dem beide Dampfdrucke gleich sind, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß das Tröpfchen wieder aufgelöst wird, größer als die Wahrscheinlichkeit, daß es weiterwächst. Die Wahrscheinlichkeit, daß es trotzdem den kritischen Radius erreicht, kann man aus dem BOLTZMANN-Prinzip zu

$$W = \exp \Phi / k$$

ermitteln. Da sich andererseits die Entropie Φ aus $\Phi = \int \frac{dQ}{T}$ berechnet, erhält man für konstante Temperatur

$$\Phi = - \frac{A}{T},$$

wobei A die Arbeit zur Bildung des Tröpfchens vom Radius r_k ist. Das negative Vorzeichen steht deshalb, weil bei der Tröpfchenbildung Arbeit

*) Für das zweidimensionale Problem sind neuerdings auch von RUNGE (56) einige besonders die Kinetik im Auge behaltenden Rechnungen ausgeführt worden. Die Ansätze folgen der gleichen Linie wie die Reihenentwicklungen von VAN DER WAERDEN (57) für das Ordnungsproblem. Die Berechnungen gelten aber nur für den geometrisch ungestörten Kristall.

geleistet werden muß. A ist also positiv zu nehmen. Damit erhalten wir für die Wahrscheinlichkeit der Bildung eines Tröpfchens von Radius r_k

$$(II, 91) \quad W = \exp - A/kT.$$

Für die Anzahl n der pro sec. gebildeten Tröpfchen gewinnt man die Beziehung

$$(II, 92) \quad n = K \exp - A/kT.$$

Die Berechnung, auf die hier nicht eingegangen wird, ergibt, daß K gleich der mittleren Anzahl der Zusammenstöße zweier Teilchen pro Sekunde ist. Die Arbeit A zur Bildung eines beliebigen Tröpfchens kann man auch ausrechnen. Sie beträgt

$$(II, 93) \quad A = -\frac{4}{3} \pi r^3 v + 4 \pi r^2 \sigma.$$

Das erste Glied entspricht den (temperaturabhängigen!) Volumen- und Oberflächenanteilen zur freien Energie. Den kritischen Radius kann man aus Gleichung (II, 93) mittels der Beziehung $\frac{\partial A}{\partial r} = 0$ berechnen und erhält

$$(II, 94) \quad r_k = \frac{2 \sigma}{v}.$$

Ganz analog kann man nun für den Kristall verfahren. Hier macht BECKER den Gleichung (II, 92) entsprechenden Ansatz

$$(II, 95) \quad n = C \exp - Q/kT \exp - A/kT.$$

An Stelle von K wurde hier $C \exp - Q/kT$ eingeführt. Die Notwendigkeit ist klar, denn im Kristall kommt für die Diffusion die Schwierigkeit der Überwindung der Potentialschwelle für einen Platzwechsel hinzu. Q ist also die Aktivierungsenergie für einen Platzwechsel, die aus der Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstanten ermittelt werden kann. A ist wieder die Keimbildungsarbeit, die für ein würfelförmiges Entmischungsgebiet der Kantenlänge a

$$(II, 96) \quad A = -a^3 v + 6 a^2 \sigma \text{ ist.}$$

Setzen wir v und σ als bekannt voraus, so berechnet man a_k wieder aus

$$\frac{\partial A}{\partial a} = 0 \text{ zu}$$

$$(II, 97) \quad a_k = \frac{4 \sigma}{v}.$$

σ und v können nun z. B. nach dem Wechselwirkungsprinzip der nächsten Nachbarn ausgerechnet werden, das wurde von BECKER näherungsweise durchgeführt und man gewinnt damit quantitative Vergleichsmöglichkeiten mit den experimentellen Ergebnissen. Wir wollen jedoch darauf nicht näher eingehen, sondern vielmehr das Ausscheidungsproblem von der kinetischen Seite her, insbesondere bei auftretenden Schwierigkeiten in der Gittergeometrie näher beleuchten.

Der kritische Radius ist stark temperaturabhängig, das tritt zwar in den Gleichungen (II, 94) und (II, 97) nicht deutlich in Erscheinung, aber diese Tatsache kann man sich am Kondensationsproblem besonders gut klar machen. Der Dampfdruck eines Tröpfchens steigt mit höherer Temperatur und daher ergibt sich auch sofort ein größerer kritischer Radius. Die in Gleichungen (II, 94) und (II, 97) eingehende Größen v und σ sind eben nicht unabhängig von der Temperatur. Bei sehr tiefen Temperaturen ist der kritische Radius sehr klein und in diesem Fall wird die Ausscheidung mehr durch die Diffusionsschwierigkeiten als durch den kritischen Radius behindert.

Betrachten wir zunächst einmal irgendeinen Vorgang bei konstanter Temperatur. Der BECKER'sche Ansatz hat den Vorzug, daß man auch etwaige Gitterverzerrungen, die mit der Entmischung verknüpft sein können, mit einarbeiten kann. Allerdings ergibt das Anteile, die nicht allein von der Oberfläche des Keimes, sondern auch von dessen Größe abhängig sind. Formal kann man den Ansatz (II, 96) in dem Sinne erweitern, daß man zur Oberflächenenergie noch einen allerdings a -abhängigen Teil hinzunimmt, und danach den kritischen Radius berechnet. Schreiben wir also versuchsweise

$$A = -\frac{a^3}{v} + 6a^2[\sigma + \sigma(a)],$$

so erhalten wir nunmehr für die kritische Kantenlänge die Beziehung (II, 98)

$$a_k [v - 2\sigma'(a_k)] = 4[\sigma + \sigma(a_k)].$$

Gleichung (II, 98) gibt nun guten Aufschluß darüber, was die Hinzunahme der Gitterspannungen an neuen Ergebnissen bringen kann. Ist die Gitterverzerrung nur von der Oberfläche und nicht vom Volumen abhängig, so ist

$$\sigma'(a) = 0,$$

d. h. an unserem Ergebnis ändert sich nichts Grundsätzliches, die kritische Kantenlänge a_k wird lediglich zu größeren Werten hin verschoben. In Fig. 8 wurden die linke und rechte Seite von Gleichung (II, 98) für drei Temperaturen aufgetragen. Wir nehmen hier an, wie es auch von BECKER getan wird, daß der Oberflächenanteil zur freien Energie temperaturunabhängig ist, das ist natürlich nicht exakt. Die folgenden nur qualitativen Betrachtungen werden aber auch durch eine Verallgemeinerung in dieser Richtung im Prinzip nicht geändert.

Für $\sigma(a) = \text{const}$, $\sigma'(a) = 0$ ist die rechte Seite von (II, 98) eine horizontale Gerade, und die linke Seite eine Gerade mit einer v entsprechenden Neigung, die mit sinkender Temperatur immer steiler wird; der Schnittpunkt beider Kurven entspricht einem Maximum der für die Keimbildung zu leistenden Arbeit und ergibt den Wert für die kritische Kantenlänge.

Ist die Verzerrungsarbeit des Gitters aber stark abhängig vom Volumen des Keimes, so werden die Verhältnisse wesentlich komplizierter. Ohne eine bestimmte Vorstellung über die Art der Gitterspannungen kann man natürlich zunächst nichts Quantitatives aussagen. Aber man kann leicht einsehen, daß nicht nur ein Schnittpunkt, sondern mehrere Schnittpunkte

der beiden Kurven möglich werden. Daß die Spannungsarbeit bei stark abweichender Gittergeometrie des Auszuscheidenden sehr stark anwachsen muß, ist klar, denn die Nichtvergleichbarkeit der Gitterabstände wird schon bei kleiner Anzahl der Atombesetzung des Keimes sehr schnell erhebliche Spannungen herbeiführen. Das gilt vor allen Dingen für kleine

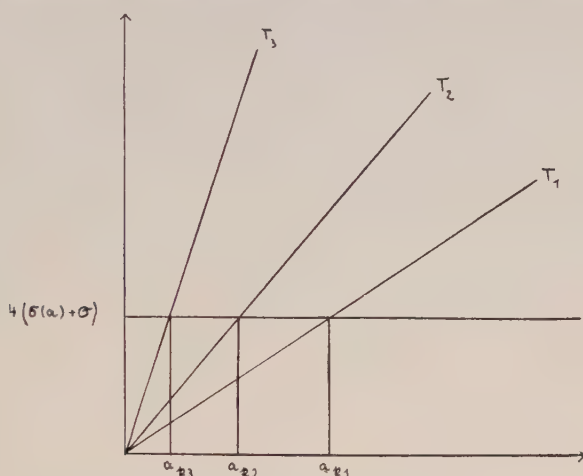


Fig. 8. Kritische Kantenlänge für verschiedene Temperaturen $T_1 > T_2 > T_3$.
Keime mit nur oberflächenabhängiger Verzerrungsarbeit im Gitter.

Keime. Für größere ist es schwerer zu übersehen; aber immerhin wird man annehmen können, daß bei großen Keimen eine Entspannung durch Umbau im Keiminneren auftreten kann, so daß schließlich die Spannungsenergie eines Keimes nur noch von der Oberfläche abhängt, vorausgesetzt, daß noch kein Bruch mit dem Wirtgitter eingetreten ist. In Fig. 9 wurde nun ein den

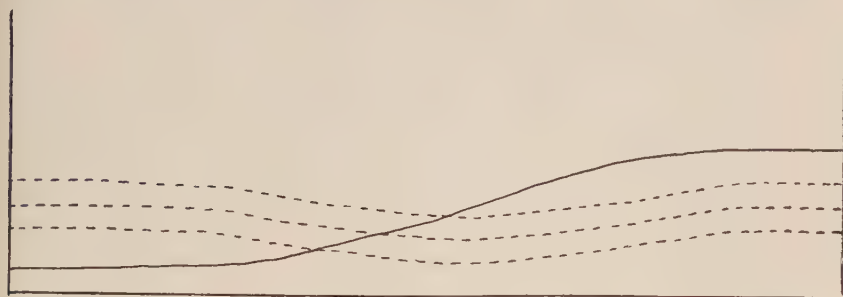


Fig. 9. Angenommener Verlauf von $\sigma(a)$ —; Spannungen im Gitter steigen stark an, sind bei genügender Keimgröße aber nur noch oberflächenabhängig.
 $\sigma' - 2\sigma'(a)$ --- wurde in Abhängigkeit von a für 3 Temperaturen ausgerechnet.

vorangegangenen Überlegungen entsprechender Ansatz für die Verzerrungsarbeit in Abhängigkeit von der Keimgröße ausgeführt, dem natürlich nur ein qualitativer Wert zuzusprechen ist. Desgleichen wurde die Ableitung

dieser Funktion eingetragen. Die resultierenden graphischen Darstellungen der beiden Seiten von Gleichung (II, 98) ist in Fig. 10 für drei Temperaturen durchgeführt. Man erkennt, daß unter dieser Voraussetzung bei der Temperatur T_2 insgesamt drei Schnittpunkte auftreten, von dem der erste und dritte einem Maximum, der zweite aber einem Minimum entspricht. Wir haben in diesem hypothetischen Fall zwei kritische Keimgrößen a_{k_1} und a_{k_2} . Es kann nun durchaus der Fall sein, daß die Aktivierungsenergie für die Bildung des Keimes a_{k_2} so hoch liegt, daß er praktisch nicht auftreten kann. Ist dagegen die Entstehung des Keimes a_{k_1} möglich, dann gibt es für die Stabilität dieses Keimes eine bestimmte bevorzugte Größe. D. h. der Entmischungsvorgang verläuft so, daß gar keine statistische Verteilung von Keimen verschiedener Größe auftritt, sondern sich ein Gleichgewicht von Keimen von ziemlich gleichmäßiger Größe ausbildet, und damit eine relativ gleichmäßige Verzerrung des gesamten Gitters erfolgt. Wird die Temperatur erhöht (T_1 in Fig. 10), dann gibt es schließlich nur einen Schnittpunkt der beiden Kurven, d. h. die gebildeten Keime lösen sich alle wieder auf (Rückbildung), vorausgesetzt, daß die Aktivierungsenergie für die Ausbildung der Keime a_{k_2} immer noch zu hoch liegt.

Eine weitere Erhöhung der Temperatur muß schließlich einmal zur Ausbildung der großen nunmehr endgültig wachstumsfähigen Keime führen. Es ist klar, daß diese rein qualitativen Überlegungen erst durch exakte Berechnungen erhärtet werden können. Der hier vorgenommene Ansatz ist natürlich schlecht und wurde nur ausgeführt, um Licht auf das grundsätzliche Verhalten des Entmischungsablaufs beim Auftreten starker Gitterspannungen zu werfen. Die Annahme eines würfelförmigen Keimes und der Ansatz für die Verzerrungsarbeit sind hier natürlich nur als rein formal zu betrachten. In Wirklichkeit wird der Keim wegen der Anisotropie der Spannungen nicht würfelförmig sein. Es ist leicht einzusehen, daß eine solche Anisotropie meist zu blättchenförmigen Ausscheidungen führen muß, da das Wachstum der Keime bevorzugt in den Richtungen erfolgt, in denen die Verzerrungsarbeit am geringsten ist. Ein solches Verhalten wurde in der Tat bei den meisten Entmischungen gefunden.

Es ist klar, daß die drei Schnittpunkte nur unter ganz bestimmten Bedingungen auftreten können. Tritt kein Spannungsabbau ein, so sind größere Keime bei der Annahme stärker anwachsender Verzerrungsarbeit nicht möglich. Das Verhalten wird wesentlich durch die Differenz von Spannungsarbeit und Energiegewinn durch die Entmischung bestimmt. Wir wollen hier diese an sich einfachen Verhältnisse nicht weiter diskutieren, weil das ohne quantitative Ansätze zu spekulativ ist. Aber immerhin besitzen wir z. B. im Falle des Duraluminiums experimentelle Hinweise dafür, daß die Verhältnisse beim Entmischungsvorgang in der besprochenen Richtung liegen müssen. Hier tritt bei Zimmertemperatur eine Keimbildung auf, die sich sehr schnell festfährt und zu einer gleichmäßigen Verspannung des Gitters führt, die eine ungewöhnliche Härte des Kristalls bedingt (45). Bei höheren Temperaturen tritt nun in der Tat Rückbildung dieser Keime ein, wobei gleichzeitig größere Keime wahrscheinlich bereits unter teilweisem Spannungsabbau entstehen.

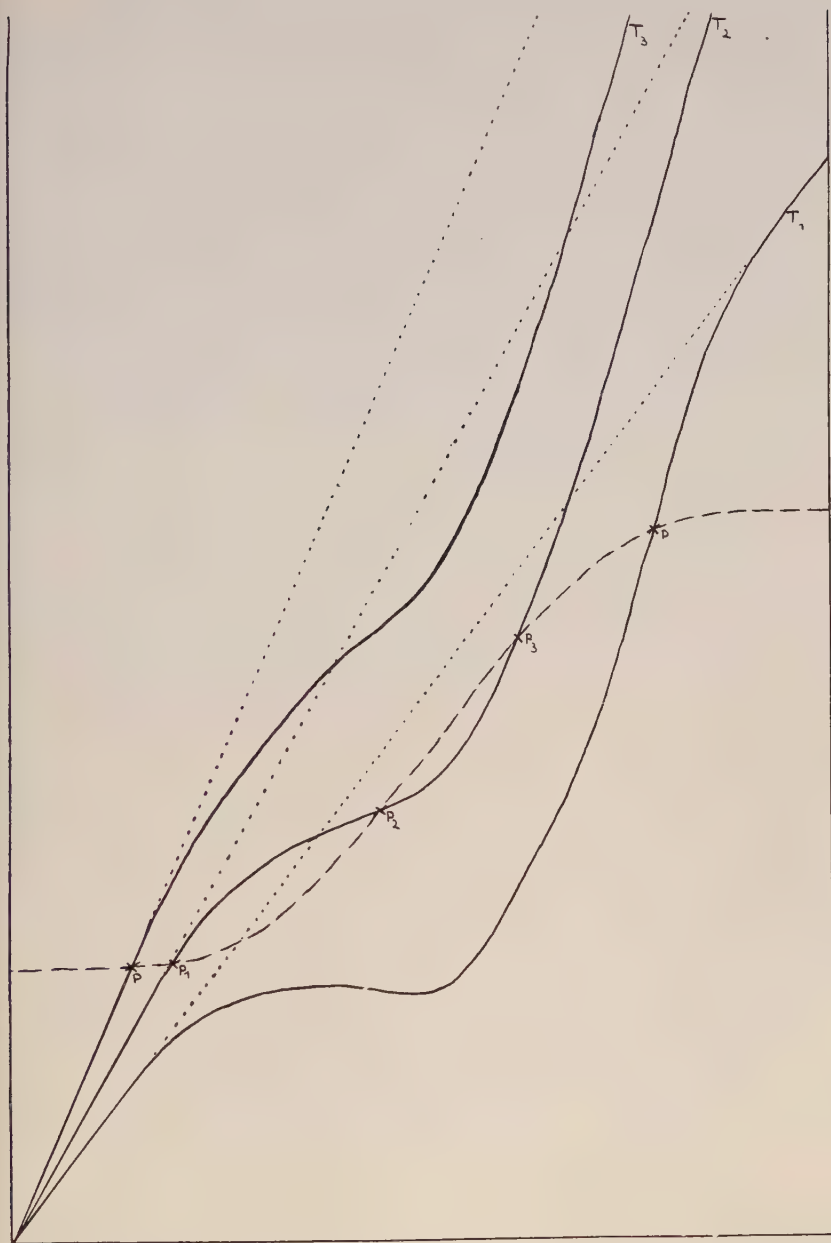


Fig. 10. Graphische Darstellung von $a[v - 2\sigma'(a)]$ — für 3 verschiedene Temperaturen und $4[\sigma + \sigma'(a)]$ --; die Schnittpunkte der beiden Funktionen ergeben den kritischen Radius. Für T_2 gibt es 3 Schnittpunkte, der erste und dritte entspricht einem Maximum, der zweite einem Minimum der Keimbildungsarbeit. $T_1 > T_2 > T_3$.

Wir wollen damit das Gebiet der Ausscheidung, das heute noch in vielen Punkten ungeklärt ist, verlassen und uns einer Theorie zuwenden, die eigentlich mehr vom theoretischen Standpunkt von Interesse ist.

II, 8. Die gruppentheoretische Methode der Fehlordnung.

Die gruppentheoretische Methode der Fehlordnung hat sich insofern als besonders leistungsfähig erwiesen, als durch ihre Anwendung die Lösung des zweidimensionalen Fehlordnungsproblems exakt gelungen ist; das ist deshalb besonders interessant, als sich hier der Eintritt der Fernordnung zwangsläufig aus der Theorie ergibt, und nicht durch einen Ansatz a priori eingeführt werden muß. Beim eindimensionalen Modell tritt die Fernordnung noch nicht auf, weil diese ja erst durch die höhere Koordination im Netz oder Gitter hervorgerufen werden können. Vom Standpunkt der experimentellen Untersuchungen hat aber das zweidimensionale Fehlordnungsmodell noch keine Bedeutung erlangen können, weil zweidimensionale Fehlordnung noch nicht häufig beobachtet wurde.

Die gruppentheoretische Methode wurde durch KRAMERS und WANNIER (46) für die Behandlung eines Modells des zweidimensionalen Ferromagnetismus durchgeführt. Allerdings gelang diesen Autoren die exakte Lösung noch nicht; MONTROLL (47) hat kurz danach die prinzipielle Anwendung für dreidimensionale fehlgeordnete Kristalle diskutiert, konnte aber, wie auch KRAMERS und WANNIER, nur Näherungslösungen angeben. Weitere Entwicklung auf diesem Gebiet verdanken wir LASSETTRE und HOWE (48), MONTROLL (49), ASHKIN und LAMB (50) sowie ASHKIN und TELLER (51). Während sich jedoch alle bisher genannten Autoren mit Näherungslösungen zufrieden geben mußten, gelang ONSAGER (52) die exakte Durchführung der Berechnung der Zustandssumme für das zweidimensionale Problem. Allerdings ist der dazu notwendige mathematische Apparat außerordentlich kompliziert und wir können hier aus diesem Grunde nicht die vollständige Durchführung der Lösung bringen, aber es sollen wenigstens die Hauptzüge der Theorie dargestellt werden. Ehe wir jedoch dazu übergehen, wollen wir für die mathematisch weniger geschulten Leser einige Elemente der Matrizenrechnung, so weit sie hier gebraucht werden, kurz durchsprechen.

Wir betrachten irgendeine beliebige Matrix **A** der Ordnung n, deren Elemente der i-ten und k-ten Spalte mit A_{ik} bezeichnet werden. Ausgeschrieben sieht dann die Matrix also folgendermaßen aus

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & \dots & A_{1n} \\ A_{21} & A_{22} & \dots & A_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ A_{n1} & A_{n2} & \dots & A_{nn} \end{bmatrix}.$$

Man kann jeder Matrix Eigenwerte zuordnen, die durch die Gleichung (II, 99)

$$|\mathbf{A} - \lambda \mathbf{1}| = 0$$

gegeben sind. Die Betragsstriche sollen dabei andeuten, daß die Determinante

der resultierenden Matrix gemeint ist. Mit **1** wurde die Einheitsmatrix vom Rang n bezeichnet. Diese hat nur in der Hauptdiagonalen von 0 verschiedene Elemente der Größe 1. λ ist eine skalare Größe; Gleichung (II, 99) ist allgemein als die sogenannte Säkulargleichung bekannt. Sie repräsentiert offenbar eine Gleichung n -ten Grades für die unbekannte Größe λ . Die Lösungen ließen sich sofort angeben, wenn die Matrix **A** eine Diagonalmatrix wäre, also nur auf der Hauptdiagonalen von 0 verschiedene Elemente hätte. Wir bezeichnen die n Lösungen der Gleichung (II, 99) mit $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$. (II, 99) kann aber auch als Bestimmungsgleichung der n -dimensionalen Vektoren p_j ($j = 1, \dots, n$) aufgefaßt werden, deren Komponenten wir mit $p_{1j}, p_{2j}, \dots, p_{nj}$ bezeichnen wollen. Da jedes λ_j ($j = 1, \dots, n$) der Gleichung (II, 99) genügt, wird offenbar auch das Gleichungssystem

$$(II, 100) \quad A_{11} p_{1j} + A_{12} p_{2j} + \dots + A_{1n} p_{nj} = \lambda_j p_{1j},$$

$$A_{21} p_{1j} + A_{22} p_{2j} + \dots + A_{2n} p_{nj} = \lambda_j p_{2j},$$

$$\dots \dots \dots$$

$$A_{n1} p_{1j} + A_{n2} p_{2j} + \dots + A_{nn} p_{nj} = \lambda_j p_{nj}$$

als Bestimmungsgleichung des Vektors p_j erfüllt. Die so bestimmten Vektoren nennt man auch die Eigenvektoren der Matrix **A**. Ein beliebiger konstanter Faktor, der das Gleichungssystem nicht ändert, bleibt dabei für jedes p_j noch offen. In der üblichen Vektorenschreibweise kann man für das Gleichungssystem (II, 100) auch schreiben

$$(II, 101) \quad \mathbf{A} p_j = \lambda_j p_j.$$

Diese Schreibweise wird unmittelbar klar, wenn man für den Vektor p_j die zulässige Matrixstellung

$$p_j = \begin{bmatrix} p_{1j} \\ p_{2j} \\ \vdots \\ p_{nj} \end{bmatrix}$$

wählt und die Matrixmultiplikationsregel $(\mathbf{AB})_{ik} = \sum_j A_{ij} B_{jk}$ anwendet.

$(\mathbf{AB})_{ik}$ ist dabei das Element der i -ten Zeile und der k -ten Spalte des Matrixproduktes (\mathbf{AB}) . Die Elementdarstellung der Gleichung bedeutet dann

$$(II, 102) \quad \sum_k A_{ik} p_{kj} = \lambda_j p_{ij}.$$

Das Ergebnis ist also mit dem Gleichungssystem (II, 100) identisch. Wir bilden nun aus den n Vektoren p_j eine Matrix derart, daß die i -te Komponente des Vektors p_j im Kreuzungspunkt der i -ten Zeile und j -ten Spalte steht. Wir erhalten damit eine Matrix **P** und wollen zunächst den Vektorcharakter ihrer Spalten nicht im Auge behalten. Da nun aber in Gleichung

(II, 102) das Element mit den Indizes ij des Matrixproduktes $(\mathbf{A}\mathbf{P})$ steht, wird also die Gleichung (II, 102) zu

$$(\mathbf{A}\mathbf{P})_{ij} = \lambda_j p_{ij}$$

oder

$$(II, 103) \quad (\mathbf{A}\mathbf{P}) = (\mathbf{P}\mathbf{D}(\lambda)) \text{ mit } \mathbf{D}(\lambda) = \begin{bmatrix} \lambda_1 & & 0 \\ & \lambda_2 & \\ 0 & & \ddots \\ & & & \lambda_n \end{bmatrix}.$$

Rechtsseitige Multiplikation mit \mathbf{P}^{-1} ergibt

$$(II, 104) \quad \mathbf{A} = (\mathbf{P}\mathbf{D}(\lambda)\mathbf{P}^{-1}).$$

Die Umformung (II, 104) setzt allerdings voraus, daß \mathbf{P} eine Reziproke \mathbf{P}^{-1} besitzt; dies ist aber bei linearer Unabhängigkeit der Vektoren p_i immer erfüllt. Die Elemente A_{ik} der Matrix \mathbf{A} lassen sich nun in einfacher Weise aus den Elementen (P_{ik}) und $(\mathbf{P}^{-1})_{ik}$ ermitteln. Es ist

$$(II, 105) \quad \begin{aligned} A_{ik} &= (\mathbf{P}\mathbf{D}(\lambda)\mathbf{P}^{-1})_{ik} = \sum_j P_{ij} (\mathbf{D}(\lambda)\mathbf{P}^{-1})_{jk}, \\ (\mathbf{D}(\lambda)\mathbf{P}^{-1})_{jk} &= \lambda_j (\mathbf{P}^{-1})_{jk}, \\ A_{ik} &= \sum_j \lambda_j P_{ij} (\mathbf{P}^{-1})_{jk}. \end{aligned}$$

Ist die Matrix \mathbf{P} unitär, das kann aber immer erreicht werden, wenn \mathbf{A} hermitesch oder unitär ist, weil im Gleichungssystem (II, 100) noch ein konstanter Faktor offenbleibt, so gilt die Beziehung

$$(\mathbf{P}^{-1})_{jk} = P_{kj}^*$$

(ist die Matrix \mathbf{P} reell, so können wir das Sternzeichen für den konjugiert komplexen Wert fortlassen).

Wir erhalten also für eine hermitesche Matrix \mathbf{A}

$$(II, 106) \quad A_{ik} = \sum_j \lambda_j P_{ij} P_{kj}^* = \sum_j \lambda_j p_{ij} p_{kj}^*.$$

Nach diesen einleitenden Betrachtungen aus der Theorie der Matrizen wollen wir uns nun unserem Fehlordnungsproblem zuwenden. Wir betrachten den Fall eines dreidimensionalen einfachen kubischen Gitters, dessen $l_1 \times l_2 \times l_3$ Gitterplätze wir mit einer beliebigen Anzahl von A- und B-Atomen zu besetzen haben (l_v entspricht der Anzahl der Zellen in der Translationsrichtung a_v). Wir bauen zu diesem Zweck den Kristall sukzessive aus den l_3 -Netzebenen mit $l_1 \times l_2$ -Gitterplätzen auf. Zur Vereinfachung der Ergebnisse fordern wir, daß die Netzebene $l_3 + 1$ mit der Netzebene 1 identisch ist (d. h. also der Kristall ist in der vierten Dimension in der Weise geschlossen, daß die letzte und die erste Netzebene aufeinander liegen). Diese Einschränkung bedeutet keine Beschränkung der Allgemeinheit unserer Rechnung, solange l_3 sehr groß ist. Aus Gründen der Vereinfachung unserer Überlegungen wählen wir für eine A-Besetzung irgendeines Gitterplatzes das Symbol $+1$ und für eine B-Besetzung das Symbol -1 . Da jeder der Gitterplätze mit A oder B besetzt werden kann, gibt es insgesamt $2^{l_1 l_2 l_3}$, für eine einzige Netzebene aber $2^{l_1 l_2}$ verschiedene

Konfigurationen. Für die i -te Konfiguration (der $2^{l_1 l_2}$) in der Netzebene j schreiben wir hier μ_{ij} ($i = 1, \dots, 2^{l_1 l_2}$; $j = 1, \dots, l_3$). Wir wollen uns weiterhin nur auf die Wechselwirkungsenergien der nächsten Nachbarn beschränken. Eine Verallgemeinerung in dieser Richtung stößt zwar nicht auf grundsätzliche Schwierigkeiten, kompliziert aber die Ansätze sehr. Zur Ermittlung der Zustandssumme des Kristalls müssen wir nun die Wechselwirkungsanteile der einzelnen Nachbarn abzählen. Wir setzen hier

$$V_{AA} = V(+ +) = V_{BB} = V(- -) = V$$

und
$$V_{AB} = V(+ -) = V_{BA} = V(- +) = -V,$$

dann ergibt sich der BOLTZMANN-Faktor für den Anbau der Netzebene $j + 1$ an die Netzebene j aus der Abzählung der Bindungen innerhalb der Netzebene sowie derjenigen Bindungen, die zwischen den Netzebenen j und $j + 1$ liegen. Den ersten Anteil bezeichnen wir mit $V(\mu_{ij})$, den zweiten mit $V(\mu_{ij}, \mu_{ij+1})$, wobei beachtet werden muß, daß die Verwendung des gleichen Index innerhalb der beiden Netzebenen nicht die gleiche Konfiguration in den Netzebenen j und $j + 1$ bedeuten muß. Der BOLTZMANN-Faktor ist

$$\exp - [V(\mu_{ij}) + V(\mu_{ij}, \mu_{ij+1})].$$

Der BOLTZMANN-Faktor für eine Konfiguration des gesamten Kristalls beträgt daher

$$(II, 107) \quad \exp \left\{ - \frac{1}{kT} \left[\sum_{\substack{j=1 \\ l_3+1 \equiv 1}}^{l_3} (V(\mu_{ij}) + V(\mu_{ij}, \mu_{ij+1})) \right] \right\}.$$

Man erhält die Zustandssumme, wenn man alle Netzebenen unabhängig alle $2^{l_1 l_2}$ Konfigurationen durchlaufen läßt

$$(II, 108) \quad Z = \sum_{\mu_{i1}} \sum_{\mu_{i2}} \dots \sum_{\mu_{il_3}} \exp \left\{ - \frac{1}{kT} \left[\sum_{j=1}^{l_3} (V(\mu_{ij}) + V(\mu_{ij}, \mu_{ij+1})) \right] \right\} \\ = \sum_{\mu_{i1}} \sum_{\mu_{i2}} \dots \sum_{\mu_{il_3}} \prod_{j=1}^{l_3} \exp \left\{ - \frac{1}{kT} [V(\mu_{ij}) + V(\mu_{ij}, \mu_{ij+1})] \right\}.$$

Schreiben wir statt

$$\frac{V(\mu_{ij})}{2} + \frac{V(\mu_{ij+1})}{2} + V(\mu_{ij}, \mu_{ij+1}) = v(\mu_{ij}, \mu_{ij+1}),$$

so wird

$$(II, 109) \quad Z = \sum_{\mu_{i1}} \sum_{\mu_{i2}} \dots \sum_{\mu_{il_3}} \prod_{j=1}^{l_3} \exp - v(\mu_{ij}, \mu_{ij+1})/kT,$$

da $l_3 + 1 \equiv 1$ ist. Alle möglichen Werte von $v(\mu_{ij}, \mu_{ij+1})$ sind nun offenbar durch die $2^{l_1 l_2} \times 2^{l_1 l_2}$ möglichen Konfigurationen der beiden Netzebenen gegeben. Man kann diesen Werten eine Matrix vom Rang $2^{l_1 l_2}$ zuordnen. Der Einfachheit wegen lassen wir die Indizes, die sich auf die Netzebenen $j, j + 1$ beziehen, fort. Mit v_{ik} meinen wir also, daß sich die Netzebene j

in der i -ten Konfiguration und die Netzebene $j + 1$ in der k -ten Konfiguration befindet. Wir bilden also die Matrix

$$(II, 110) \quad \begin{bmatrix} \exp -v_{11}/kT & \exp -v_{12}/kT & \dots & \exp -v_{12^1 1_2}/kT \\ \exp -v_{21}/kT & \exp -v_{22}/kT & \dots & \exp -v_{22^1 1_2}/kT \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \exp -v_{2^1 1_1 1_2}/kT & \exp -v_{2^1 1_2 2}/kT & \dots & \exp -v_{2^1 1_2 2^1 1_2}/kT \end{bmatrix} = \mathbf{V}.$$

Die Matrix ist aber symmetrisch und reell, denn es ist gleichgültig, ob sich die Netzebene j in der Konfiguration i und die Netzebene $j + 1$ in der Konfiguration k befindet oder ob es gerade umgekehrt ist. Es ist also $v_{ik} = v_{ki}$; \mathbf{V} ist also auch hermiteisch. Damit sind auch ihre $2^{1_1 1_2}$ Eigenvektoren reell und orthogonal, und wir können zur Berechnung des Elements V_{ik} Gleichung (II, 106) verwenden. Wir erhalten

$$(II, 111) \quad V_{ik} = \sum_{v=1}^{2^{1_1 1_2}} \lambda_v p_{i v} p_{k v}$$

wobei also λ_v der v -te Eigenwert der Matrix \mathbf{V} ist.

Die eben erwähnten Orthogonalitätsbedingungen für die Vektoren p_j lauten wegen der Unitarität von \mathbf{P}

$$(II, 112) \quad (p_i, p_j) = \sum_{v=1}^{2^{1_1 1_2}} p_{v i} p_{v j} = \delta_{ij} \quad \begin{matrix} \delta_{ij} = 0 \text{ für } i \neq j, \\ \delta_{ij} = 1 \text{ für } i = j. \end{matrix}$$

Setzen wir nun Gleichung (II, 111) in die Zustandssumme ein, so erhalten wir unter Berücksichtigung der vorgenommenen Umindezierung

$$(II, 113) \quad Z = \sum_{\mu_{11}} \sum_{\mu_{12}} \dots \sum_{\mu_{1 l_2}} \prod_{j=1}^{l_2} \sum_{v=1}^{2^{1_1 1_2}} \lambda_v p_{\mu_{ij}, v} p_{\mu_{ij+1}, v}.$$

Die Auswertung der Gleichung (II, 113) kann mit Hilfe der Orthogonalitätsbedingungen (II, 112) vorgenommen werden. Um das Verfahren besser übersehen zu können, schreiben wir das Glied $\prod_{j,v} \lambda_v$ explizit auf. Die etwas umständlichen Indizes, die sich auf die verschiedenen Netzebenen beziehen, vereinfachen wir, müssen aber im Auge behalten, daß die 1. Indizes der p sich auf eine Netzebene beziehen, die noch über alle Konfigurationen summiert werden müssen. Wir schreiben also

$$\begin{aligned} \prod \lambda_v &= (\lambda_1 p_{11} p_{21} + \lambda_2 p_{12} p_{22} + \lambda_3 p_{13} p_{23} + \dots + \lambda_{2^1 1_2} p_{12^1 1_2} p_{22^1 1_2}) \\ &\times (\lambda_1 p_{21} p_{31} + \lambda_2 p_{22} p_{32} + \lambda_3 p_{23} p_{33} + \dots + \lambda_{2^1 1_2} p_{22^1 1_2} p_{32^1 1_2}) \\ &\times \dots \\ &\times (\lambda_1 p_{l_1 1} p_{11} + \lambda_2 p_{l_1 2} p_{12} + \lambda_3 p_{l_1 3} p_{13} + \dots + \lambda_{2^1 1_2} p_{l_1 2^1 1_2} p_{12^1 1_2}). \end{aligned}$$

In diesem Produkt betrachten wir zunächst die Glieder

$$\lambda_v^{l_1} p_{1 v} p_{2 v} p_{3 v} \dots p_{l_1 v} p_{1 v}.$$

Der erste Index gibt die Konfiguration der Netzebenen l_1, \dots, l_3 an, und da jedes einzelne Glied des obenstehenden Produktes über alle möglichen Konfigurationen unabhängig zu summieren ist, können wir diese Summierung schrittweise ausführen. Wir summieren also für die j -te Netzebene und erhalten

$$\lambda_{\nu}^{l_3} p_{1\nu} p_{2\nu} \dots \left\{ \sum_{j=0}^{2^{l_1 l_2}} p_{j\nu} p_{j\nu} \right\} \dots p_{l_3\nu} p_{1\nu}.$$

Vergleich mit den Orthogonalitätsbedingungen zeigt, daß die Summe den Wert 1 ergibt. Das gleiche erhält man für alle Paare mit gleichem 1. Index, wenn man über alle Konfigurationen summiert. Also wird das betrachtete

Glied gleich $\lambda_{\nu}^{l_3}$. Alle Glieder zusammen ergeben den Beitrag $\sum_{\nu=1}^{2^{l_1 l_2}} \lambda_{\nu}^{l_3}$.

Für alle gemischten Glieder ist es nun leicht nachzuweisen, daß immer mindestens ein Paar von Vektorkomponenten $p_{r\nu} p_{r\mu}$, d. h. mit gleichen ersten Indizes aber ungleichen 2. Indizes auftreten muß. Da der erste Index die Konfiguration der Netzebene r darstellt, ergibt die Summierung über diese Netzebene

$$\dots \times \left\{ \sum_{\nu=1}^{2^{l_1 l_2}} p_{r\nu} p_{r\mu} \right\} \times \dots$$

und man erkennt aus den Orthogonalitätsbedingungen, daß die Summe, also auch das ganze Glied verschwindet, damit haben wir den Wert der Zustandssumme errechnet und erhalten

$$(II, 114) \quad Z = \sum_{\nu=1}^{2^{l_1 l_2}} \lambda_{\nu}^{l_3}.$$

Mit (II, 114) ist die Berechnung der Zustandssumme auf die Auffindung der Eigenwerte der Matrix \mathbf{V} zurückgeführt worden. Gibt es einen größten Eigenwert, so kann man, vorausgesetzt, daß l_3 eine sehr große Zahl ist, die Beiträge der kleinen Eigenwerte vernachlässigen und nur den größten Eigenwert für die Zustandssumme benutzen. Es muß dann natürlich die Bedingung erfüllt sein, daß die Summe der l_3 -ten Potenzen der Eigenwerte klein im Vergleich zu $\lambda_{\max}^{l_3}$ ist. In diesem Fall gibt also

$$(II, 115) \quad Z = \lambda_{\max}^{l_3}.$$

Damit haben wir aber noch nichts gewonnen, wenn wir nicht eine Möglichkeit finden, den größten Eigenwert der Matrix \mathbf{V} zu berechnen. Das scheint nun fast eine unlösbare Aufgabe zu sein. Aber gewisse Eigenschaften kann man trotzdem aus der Matrixdarstellung entnehmen. Eine kritische Temperatur muß mit einer Entartung des größten Eigenwerts der Matrix \mathbf{V} verknüpft sein. KRAMERS und WANNIER haben gezeigt, daß man diese Tatsache dazu benutzen kann, die kritische Temperatur festzulegen. Sie transformieren die Matrix \mathbf{V} mit einer Ähnlichkeitstransformation und gewinnen damit eine neue Matrix, welche die Eigenschaft besitzt, daß sich ihr Eigenwertspektrum gegenüber der ersten Matrix nicht ändert. Gibt es eine Entartung des größten Eigenwerts, die bei einer bestimmten Temperatur in der ersten Matrix eintritt, so muß die Entartung in der anderen Matrix

bei der gleichen Temperatur stattfinden. Diese Überlegungen führten KRAMERS und WANNIER, ohne daß ihnen die Lösung des Eigenwertproblems selbst gelang, zu der richtigen Festlegung der kritischen Temperatur für das zweidimensionale Modell, vorausgesetzt, daß eine kritische Temperatur überhaupt existiert. Mit Hilfe der Variationsrechnung können diese Autoren bereits eine Näherungslösung des zweidimensionalen Problems geben, die recht gut sein dürfte.

ASHKIN und LAMB (50) konnten zeigen, daß die Entartung des größten Eigenwerts nicht — wie KRAMERS und WANNIER annahmen — nur für eine bestimmte Temperatur vorhanden ist, sondern in einem mindestens in zwei Dimensionen unendlichen Kristall über einen ganzen Temperaturbereich existiert. Und zwar reicht diese Entartung von $T = 0$ bis zur kritischen Temperatur T_c , liegt also in dem Bereich der Fernordnung im Kristall. Man kann nachweisen, daß im Fall der Nichtentartung des größten Eigenwerts die Besetzung irgendeines Gitterplatzes unabhängig von der Besetzung aller Gitterplätze ist, die von dem betrachteten Gitterplatz sehr weit entfernt sind. Das ist aber gerade das Charakteristische für fehlende Fernordnung. Ist λ_{\max} dagegen entartet, so sind diese Wahrscheinlichkeiten nicht mehr unabhängig voneinander. Von MONTROLL (49) wurde bewiesen, daß gemäß einem Theorem von FROBENIUS, demzufolge der größte Eigenwert einer Matrix dann positiv und nicht entartet ist, wenn alle Elemente der Matrix positiv sind, für den endlichen Kristall keine Fernordnung zu erwarten ist, weil ja die in der Matrix \mathbf{V} stehenden Glieder alle reell und positiv sind. Erst wenn der Kristall in zwei Dimensionen unendlich wird, kann λ_{\max} einer Entartung sehr nahe kommen, weil dann einige Elemente praktisch 0 werden können. — Weitere Näherungslösungen kann man auch über die Störungsrechnung der Matritzentheorie gewinnen. Wir brauchen hier nicht darauf einzugehen, da inzwischen von L. ONSAGER (52) die exakte Berechnung des größten Eigenwertes ausgeführt wurde.

ONSAGER konnte seine Berechnung auf einen rhombischen Kristall ausdehnen, wir wollen seine Methode wenigstens in ihrem Gedankengang erläutern. Das den Berechnungen zugrunde gelegte Modell ist in Fig. 11

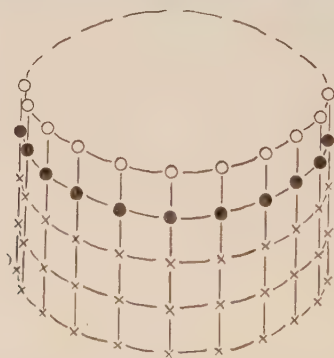


Fig. 11. ONSAGER's Modell für den zweidimensionalen rhombischen Kristall. Anbau der Kette O erfordert Kenntnis der Konfiguration nicht nur dieser Kette, sondern auch der Kette ●.

wiedergegeben. Wir teilen diesmal das Modell in ringförmig geschlossene Ketten ein, die wir, wie im dreidimensionalen Fall schrittweise aneinanderfügen. Die ringförmige Schließung der Ketten geschieht hier wiederum nur aus Gründen der mathematischen Einfachheit der Darstellung. Ebenso wollen wir annehmen, daß die letzte Kette unmittelbar mit der ersten benachbart ist, auch das steht in voller Analogie zum Lösungsverfahren des dreidimensionalen Modells. Die Wechselwirkungsenergien seien hier, wegen der verschiedenen Gitterabstände innerhalb der Ketten und senkrecht dazu mit V' und V bezeichnet. Zwei gleiche Nachbarn innerhalb einer Kette haben also die Wechselwirkungsenergie $+V'$, zwei ungleiche dagegen $-V'$. Für die Nachbarn von Kette zu Kette betragen die entsprechenden Energien $+V$ und $-V$. Nennen wir noch $V/kT = -H$ und $V'/kT = -H'$, so sind die BOLTZMANN Faktoren für ein gleiches Paar $\exp H$ bzw. $\exp H'$ und für ein ungleiches Paar $\exp -H'$ bzw. $\exp -H$.

Eine Konfiguration der Kette j , die aus n Gliedern bestehen möge, ist also durch Angabe von $\mu_j = (\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n)$ gegeben. μ_1, \dots, μ_n können also, wie vorhin definiert, die Werte ± 1 annehmen. Wir nehmen nun an, daß die relative Wahrscheinlichkeit, die Kette j in der Konfiguration (μ_1, \dots, μ_n) zu finden, bekannt sei ($= P(\mu_1, \dots, \mu_n)$). Wir können dann berechnen, wie groß die relative Wahrscheinlichkeit ist, die Kette $j+1$ in der Konfiguration (μ'_1, \dots, μ'_n) zu finden. Offenbar besteht die Beziehung

(II, 116)

$$\lambda P(\mu'_1, \dots, \mu'_n) = \sum_{\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n = \pm 1} P(\mu_1, \dots, \mu_n) \exp \left\{ H \sum_{j=1}^n \mu_j \mu'_j + H' \sum_{j=1}^n \mu'_j \mu'_{j+1} \right\}.$$

Der Faktor λ muß hier erscheinen, weil es sich nicht um die absoluten, sondern um die relativen Wahrscheinlichkeiten handeln soll. Die erste Summe im Exponentialglied zählt dabei die Bindungspaare zwischen der j -ten und der vorhergehenden Kette, die zweite Summe dagegen die Bindungen innerhalb der neu angebauten Kette. Gleichung (II, 116) ist weiter nichts als die zu Gleichungen (II, 11, 12) analoge Formel für das zweidimensionale Problem. Im eindimensionalen Fall läßt sich die Gleichung lösen, während hier wegen der 2^n verschiedenen Vektorkomponenten eine Lösung ausgeschlossen erscheint. Betrachtet man wie im eindimensionalen Modell die $P(\mu_1, \dots, \mu_n)$ als Komponenten eines Vektors, so erkennt man sofort, daß die Gleichung (II, 116) eine sehr nahe Verwandtschaft zu unserem Matrixeigenwertproblem (Gleichungen (II, 100)—(II, 102)) besitzt. Der einzige Unterschied liegt in der Verwendung der verschiedenen μ_i und μ'_i . Wenn wir aber bedenken, daß der physikalische Sachverhalt bei großer Kettenzahl für alle Ketten die gleiche ist, fällt auch diese Einschränkung und wir haben also wieder die Lösung des Eigenwertproblems, der durch Gleichung (II, 116) definierten Matrix \mathbf{V} vorzunehmen.

Wir wollen nun die Matrix explizit aufschreiben. Sie besitzt offenbar den Rang 2^n . Wir vereinfachen zu diesem Zweck die Bezeichnungsweise. Die μ_i und die μ'_i durchlaufen ja unabhängig voneinander alle möglichen Konfigurationen, wir kennzeichnen nun die erste Summe im Exponentialglied mit zwei Indizes, wobei der erste die Konfiguration der μ'_i und der

zweite die Konfiguration der μ_1 angibt. Die zweite Summe im Exponentialglied braucht, da ja nur eine Konfiguration eingeht, nur einen Index, dieser muß aber mit dem ersten der ersten Summe übereinstimmen. Damit erhalten wir

(II, 117)

$$\mathbf{V} = \begin{bmatrix} \exp H \Sigma_{11} \exp H' \Sigma_1 \exp H \Sigma_{12} \exp H' \Sigma_1 \dots \exp H \Sigma_{12}^n \exp H' \Sigma_1 \\ \exp H \Sigma_{21} \exp H' \Sigma_2 \exp H \Sigma_{22} \exp H' \Sigma_2 \dots \exp H \Sigma_{22}^n \exp H' \Sigma_2 \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \exp H \Sigma_{2^n 1} \exp H' \Sigma_{2^n} \dots \dots \dots \exp H \Sigma_{2^n 2^n} \exp H' \Sigma_{2^n} \end{bmatrix}$$

Die Matrix \mathbf{V} kann nun aber als Produkt geschrieben werden

$$\mathbf{V} = \begin{bmatrix} \exp H' \Sigma_1 & & & 0 \\ & \ddots & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & \exp H' \Sigma_{2^n} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \exp H \Sigma_{11} \dots \exp H \Sigma_{12}^n \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \exp H \Sigma_{2^n 1} \dots \exp H \Sigma_{2^n 2^n} \end{bmatrix}$$

Damit haben wir die Beziehung gewonnen

$$(II, 118) \quad \mathbf{V} = \mathbf{V}_2 \mathbf{V}_1.$$

Man kann also den Anbau in zwei Teiloperationen zerlegen (s. Fig. 11). \mathbf{V}_1 entspricht den Wechselwirkungen zwischen den Ketten und \mathbf{V}_2 den Wechselwirkungen innerhalb der neuen Kette. Der Grundgedanke ONSAGER's ist, nicht die Matrizen selbst zur Berechnung heanzuziehen, sondern neue Operatoren einzuführen, deren Eigenschaften leicht zu erkennen sind. Mit diesen Operatoren baut ONSAGER eine abstrakte Algebra auf, mit deren Hilfe sich die Lösung des Eigenwertproblems sehr viel einfacher finden läßt, als mit den unhandlichen Matrizen.

Gemäß Gleichung (II, 116) müssen wir die Wirkungsweise der Matrix \mathbf{V} auf die Eigenvektoren studieren. Da die Matrix \mathbf{V}_1 zuerst angewendet werden muß, wollen wir einen entsprechenden Operator zu bestimmen suchen. Wir gehen dazu von Gleichung (II, 116) aus, und zwar greifen wir die Konfiguration $\mu_1 = \mu'_1$ heraus. Für dieses Glied hat die erste Summe offenbar nur positive Glieder und hat deshalb den Wert n . Ändert sich nun in den μ_i ein Vorzeichen, so bedingt das ein Glied mit negativem Vorzeichen in der Summe und Änderung des entsprechenden Vorzeichens im Vektor. Wir führen deshalb einen Spiegeloperator \mathbf{c}_j ein, der die Eigenschaft besitzt, in $P(\mu_1, \mu_j, \dots, \mu_n)$ das Vorzeichen von μ_j umzukehren. Da außerdem für jeden Vorzeichenwechsel an Stelle eines Faktors $\exp H$ ein Faktor $\exp -H$ tritt, ist leicht einzusehen, daß die Wirkungsweise der Matrix \mathbf{V}_1 durch

$$(II, 119) \quad \mathbf{V}_1 = \prod_{j=1}^n \exp H + (\exp -H) \mathbf{c}_j$$

beschrieben wird. Man erkennt aus der Definition der Spiegeloperatoren, daß folgende Beziehungen gelten müssen

$$(II, 120) \quad \mathbf{c}_j \mathbf{c}_j = \mathbf{c}_j^2 = 1; \mathbf{c}_j \mathbf{c}_k = \mathbf{c}_k \mathbf{c}_j.$$

ONSAGER benutzt an Stelle der etwas unhandlichen Gleichung (II, 119) folgenden Ausdruck für \mathbf{V}_1

$$(II, 121) \quad \mathbf{V}_1 = (2 \sinh 2 H)^{n/2} \exp H^* \mathbf{b} \text{ mit } \mathbf{b} = \sum_{j=1}^n \mathbf{c}_j$$

und $H^* = \frac{1}{2} \ln \operatorname{ctgh} H = \operatorname{artgh} \exp -2 H$

Man kann Gleichung (II, 121) leicht mit Hilfe der Beziehungen der hyperbolischen Funktionen und der Reihendarstellung der Exponentialfunktion unter Benutzung der Beziehung $\mathbf{c}_j^2 = 1$ verifizieren.

In analoger Weise kann man nun die Wirkungsweise der Matrix \mathbf{V}_2 durch Operatoren ersetzen. Gleichungen (II, 116) und (II, 118) zeigen, daß hier nur die Multiplikationen des entsprechenden Terms mit einem Exponentialfaktor vorzunehmen sind. Definieren wir also einen Operator \mathbf{s}_j , der die Eigenschaft besitzt, aus dem Eigenvektor das j -Argument als Faktor herauszuziehen, so wird die Wirkungsweise von \mathbf{V}_2 dargestellt durch

$$(II, 122) \quad \mathbf{V}_2 = \exp H^* \mathbf{a} \text{ mit } \mathbf{a} = \sum \mathbf{s}_j \mathbf{s}_{j+1}.$$

Aus der Definition der Operatoren \mathbf{s}_j erkennt man sofort die Zusammenhänge

$$\mathbf{s}_j \mathbf{s}_j = \mathbf{s}_j^2 = 1 \quad \mathbf{s}_j \mathbf{s}_k = \mathbf{s}_k \mathbf{s}_j.$$

Damit erhalten wir für Gleichung (II, 116) folgende Beziehung (in Vektorform geschrieben)

$$(II, 123) \quad \lambda p(\mu_1, \dots, \mu_n) = (\mathbf{V}, p) = (\mathbf{V}_2 \mathbf{V}_1, p) = (2 \sinh 2 H)^{n/2} (\exp H^* \mathbf{a} \times \exp H^* \mathbf{b}, p).$$

Zur Auswertung der Gleichung (II, 123) mit Hilfe der dort eingeführten Operatoren müssen wir ihre Eigenschaften untersuchen. Alle Operatoren $\mathbf{c}_1, \dots, \mathbf{c}_n; \mathbf{s}_1, \dots, \mathbf{s}_n$ bilden offenbar eine endliche Gruppe (solange n endlich). Die Produkte der einzelnen Elemente sind:

$$(II, 124) \quad \mathbf{s}_j^2 = \mathbf{c}_j^2 = 1; \mathbf{s}_j \mathbf{s}_k = \mathbf{s}_k \mathbf{s}_j; \mathbf{c}_j \mathbf{c}_k = \mathbf{c}_k \mathbf{c}_j; \mathbf{s}_j \mathbf{c}_j = -\mathbf{c}_j \mathbf{s}_j;$$

$$\mathbf{s}_j \mathbf{c}_k = \mathbf{c}_k \mathbf{s}_j.$$

Diese Beziehungen kann man auch unmittelbar aus den Definitionen ableiten. Man sieht daran sofort, daß alle Elemente ($j = 1, \dots, n$) $1, \mathbf{s}_j, \mathbf{c}_j, \mathbf{s}_j \mathbf{c}_j$ zusammen mit den nicht unabhängigen Elementen $-1, -\mathbf{s}_j, -\mathbf{c}_j, \mathbf{c}_j \mathbf{s}_j$ eine Untergruppe bilden (Quaternion). Die Untergruppe besitzt eine irreduzible Darstellung, nämlich

(II, 125)

$$D(1) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}; D(\mathbf{s}_j) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}; D(\mathbf{c}_j) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; D(\mathbf{s}_j \mathbf{c}_j) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Der Leser kann sich leicht durch Ausmultiplizieren überzeugen, daß dieser Darstellung die Beziehungen (II, 124) für $j = k$ erfüllt sind. Die Dar-

stellung der ganzen Gruppe kann daher mit Hilfe des direkten Produkts aus den n gleichen Darstellungen unserer Untergruppen erfolgen. Diese Darstellungen sind irreduzibel und der Ordnung 2^n . Das gesamte Problem ist damit auf eine allgemeine Quaternionenalgebra im 2^n -dimensionalen Vektorraum zurückgeführt worden. Es wäre nun die Aufgabe, alle Gesetze und Beziehungen dieser Algebra gruppentheoretisch abzuleiten und danach die Lösung des Eigenwertproblems (II, 123) auszuführen. Der mathematische Aufwand für diese gruppentheoretischen Gedanken ist leider nicht ganz einfach, so daß ich die nun folgenden rein mathematischen Überlegungen aus Raumgründen nicht darzustellen vermag. Da aber die hier verwendete Bezeichnungsweise, absichtlich weitgehend an die von ONSAGER angepaßt ist, kann der Leser die gruppentheoretischen Ableitungen der ONSAGER'schen Arbeit ohne besondere Einarbeit weiter lesen. Uns interessieren hier lediglich noch die Ergebnisse, die von ONSAGER ausgerechnet wurden. Die Größe T_e ist durch die Gleichung

$$\sinh V/kT_c \sinh V'/kT_c = 1 \quad \text{festgelegt.}$$

Für $V = V'$ wurde diese Beziehung bereits von KRAMERS und WANNIER gefunden. Der Verlauf der spezifischen Wärme als Funktion der Temperatur zeigt für den unendlich großen Kristall zwar eine Unstetigkeitsstelle bei T_c , aber rechts und links davon ist der Verlauf völlig stetig. Die spezifische Wärme wird an dieser Stelle mit $\ln(T - T_c)$ unendlich. Die Energie bleibt in jedem Falle eine stetige Funktion der Temperatur. In Fig. 12 ist der von

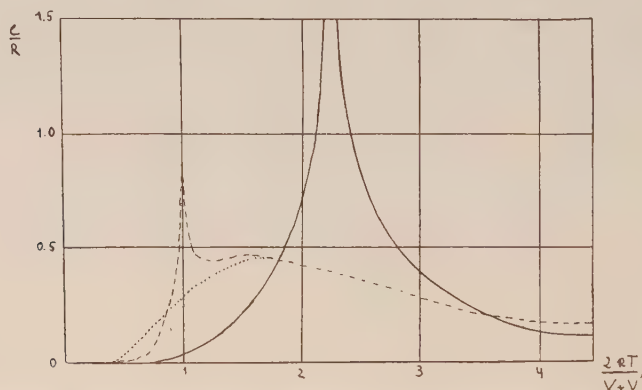


Fig. 12. Ergebnis der ONSAGER'schen Berechnung der spezifischen Wärmen als Funktion der Temperatur für verschiedene Werte von

$$\frac{V'}{V} = 1 \quad \text{---} \quad \frac{V'}{V} = \frac{1}{10} \quad \text{---} \quad \frac{V'}{V} = 0 \quad \dots$$

ONSAGER gefundene Verlauf der spezifischen Wärme für verschiedene Verhältnisse von V'/V wiedergegeben. Das Verhalten interessiert besonders bezüglich des Bereichs der kritischen Temperatur. Man erkennt deutlich, daß die Fläche unter dem Maximum mit wachsender Anisotropie stark absinkt und damit experimentell kaum noch nachweisbar wird und schließlich ganz in den eindimensionalen Fall übergeht.

III. Fehlordnung und Röntgenbeugungsproblem.

1. Allgemeine Gleichung für dreidimensionale Fehlordnung.

Das Problem der Röntgenstrahlbeugung folgt an sich der gleichen Linie wie die vorausgegangenen Berechnungen, die von thermodynamischer Seite her durchgeführt wurden. Wenn wir, wie bei allen bisher behandelten Problemen, als Grundlage annehmen, daß die Geometrie des Gitters nicht gestört wird, lassen sich die Verhältnisse noch einigermaßen gut übersehen, trotzdem führt die praktische Berechnung noch eine nicht unerhebliche Komplikation formal mathematischer Natur ein, die aber nicht unlösbar ist. Bekanntlich verfährt man ja bei der Berechnung der Röntgenintensität eines exakt geordneten Kristalles so, daß man die Streuamplituden der Zellen, deren Lage durch Angabe der Translationsvektoren a_1, a_2, a_3 gegeben ist, mit ihren Phasen summiert. Die Streuamplitude A ergibt sich dann gemäß der Formel

$$(III, 1) \quad A = \sum_{j_1=0}^{l_1} \sum_{j_2=0}^{l_2} \sum_{j_3=0}^{l_3} F_{j_1 j_2 j_3} \exp 2 \pi i \left(j_1 a_1 + j_2 a_2 + j_3 a_3, \frac{s - s_0}{\lambda} \right),$$

dabei sind l_1, l_2, l_3 die Anzahl der sich an die Zelle mit dem Index $0, 0, 0$ anschließenden Zellen in Richtung der drei Haupttranslationsrichtungen. s_0, s sind die Einheitsvektoren des einfallenden und gebeugten Röntgenstrahls, λ die Wellenlänge der verwendeten Strahlung.

Man kann in Gleichung (III, 1) auch die Vektoren des Fourier-Raumes einführen, die durch die Orthogonalitätsbedingungen

$$(a_\nu, b_\mu) = \begin{cases} 0 & \text{für } \nu \neq \mu \\ 1 & \text{für } \nu = \mu \end{cases}$$

gegeben sind. Für einen Vektor des Fourierraumes gilt die bekannte Beziehung

$$h b_1 + k b_2 + l b_3 = \frac{s - s_0}{\lambda},$$

wobei wir hier die h, k, l ganz allgemein als Vektorkomponenten definieren wollen, die also nicht ganzzahlig zu sein brauchen. Damit wird

$$\exp 2 \pi i \left(j_1 a_1 + j_2 a_2 + j_3 a_3, \frac{s - s_0}{\lambda} \right) = \exp 2 \pi i (j_1 h + j_2 k + j_3 l).$$

Wenn wir zur Intensitätsgleichung übergehen, erhalten wir

(III, 2)

$$J = \sum_{j_1, j_2, j_3} \sum_{j'_1, j'_2, j'_3} F_{j_1 j_2 j_3} F_{j'_1 j'_2 j'_3}^* \exp 2 \pi i [(j_1 - j'_1) h + (j_2 - j'_2) k + (j_3 - j'_3) l].$$

Ist $F_{j_1 j_2 j_3}$ für alle Zellen gleich, so ergibt die Summierung die bekannte Intensitätsgleichung für Kristalle. Wir wollen jedoch wissen, wie sich die Verhältnisse ändern, wenn $F_{j_1 j_2 j_3}$ statistischen Schwankungen unterliegt, in diesem Fall können wir $F_{j_1 j_2 j_3}$ nicht vor die Summe ziehen, sondern müssen anders verfahren.

Wir nehmen deshalb zunächst eine Umformung in der Summierung von Gleichung (III, 2) vor. Wir setzen

$$j_1' = j_1 + m_1 \quad j_2' = j_2 + m_2 \quad j_3' = j_3 + m_3$$

und erhalten

(III, 3)

$$J = \sum_{j_1, j_2, j_3} \sum_{m_1, m_2, m_3} F_{j_1, j_2, j_3} F_{j_1+m_1, j_2+m_2, j_3+m_3}^* \exp - 2 \pi i (m_1 h + m_2 k + m_3 l).$$

Wir haben diese Umformung deswegen vollzogen, weil in dieser Form unmittelbar das Prinzipielle des Problems zutage tritt. Offenbar hängt bei einer statistischen Abhängigkeit der Zellen untereinander die Besetzung irgendeiner Zelle davon ab, wie die benachbarte Zelle besetzt war. Das hier gestellte Problem sieht also so aus: Gegeben ist die Besetzung irgendeiner Zelle, gefragt ist nach der Wahrscheinlichkeit der Besetzung, der um m_1 Schritte in der a_1 -, m_2 in der a_2 - und m_3 in der a_3 -Richtung entfernten Zelle. Da ja in der Schreibweise der Gleichung (III, 3) die Zelle mit den Indizes j_1, j_2, j_3 die Ausgangszelle und die mit den Indizes $j_1 + m_1, j_2 + m_2, j_3 + m_3$ die Bezugzelle ist, und nach der Besetzungswahrscheinlichkeit gefragt wird, kann man offenbar so verfahren, daß man die Mittelwerte

$$\overline{F_{j_1, j_2, j_3}} \quad \overline{F_{j_1+m_1, j_2+m_2, j_3+m_3}^*}$$

aufsucht, und diese als unabhängig von der Ausgangszelle j_1, j_2, j_3 betrachtet. Damit läßt sich die Summation über j_1, j_2, j_3 ausführen und man erhält für die Intensität

(III, 4)

$$J = \sum_{m_1 = -(l_1-1)}^{+l_1-1} \sum_{m_2 = -(l_2-1)}^{+l_2-1} \sum_{m_3 = -(l_3-1)}^{+l_3-1} (l_1 - |m_1|) (l_2 - |m_2|) (l_3 - |m_3|) \overline{F F_{m_1 m_2 m_3}^*} \times \exp - 2 \pi i (m_1 n + m_2 k + m_3 l).$$

Das Hauptproblem ist also, die statistische Abhängigkeit des Mittelwertes der Streuamplitude in Abhängigkeit vom Abstand der beiden Zellen zu ermitteln. Erfolgt insbesondere die Besetzung der Zellen statistisch unabhängig, dann wird $\overline{F F_{m_1 m_2 m_3}^*}$ unabhängig von m_1, m_2, m_3 mit Ausnahme an der Stelle $m_1 = m_2 = m_3 = 0$. Der Mittelwert an der Stelle $m_1 = m_2 = m_3 = 0$ ist offenbar gleich dem Mittelwert der Quadrate aller Möglichkeiten der Strukturamplituden; wir schreiben dafür $\overline{F^2}$. Der Mittelwert für m_1, m_2, m_3 ist aber gleich dem Quadrat der Mittelwerte. ($= \overline{F^2}$) Ziehen wir nun das Glied mit $m_1 = m_2 = m_3 = 0$ ($= l_1 l_2 l_3 \overline{F^2}$) aus der Summe (III, 4) heraus und bringen dafür ein Glied $l_1 l_2 l_3 \overline{F^2}$ in die Summe hinein, so erhalten wir die bekannte Intensitätsformel für den idealen Mischkristall

$$(III, 5) \quad J = l_1 l_2 l_3 [\overline{F^2} - \overline{F^2}] + \overline{F^2} \frac{\sin^2 \pi l_1 h}{\sin^2 \pi h} \frac{\sin^2 \pi l_2 k}{\sin^2 \pi k} \frac{\sin^2 \pi l_3 l}{\sin^2 \pi l},$$

d. h. scharfe Interferenzen mit einem diffusen Untergrund, der wie die Differenz $\overline{F^2} - \overline{F^2}$ Intensitätsschwankungen in Abhängigkeit der h, k, l unterworfen ist. Die scharfen Interferenzen verschwinden, wenn $\overline{F^2} = 0$. Das ist bei einer statistischen Lagenbesetzung gewisser Atomarten immer möglich (Lagenfehlordnung). Da das Glied $\overline{F^2}$ unabhängig von der Phase,

die durch statistische Besetzungsmöglichkeiten der Zelle hervorgerufen wird, ist, \bar{F}^2 dagegen nicht, kann \bar{F}^2 größeren Schwankungen unterliegen als \bar{F}^2 . Es ist unmittelbar klar, daß man mit vernünftigem Ansatz für die Abhängigkeiten, die man als richtig annimmt, Aussagen über das Verhalten der Röntgenintensitäten machen kann, und durch den Vergleich mit den Röntgenaufnahmen feststellt, ob das angenommene Gesetz eine gute Übereinstimmung gibt oder nicht. Das ist aber im Prinzip noch unbefriedigend. Die zweifellos schönste Lösung wäre die, daß man die vorhandenen statistischen Ansätze versucht, in die Theorie der Röntgenbeugung einzubauen; und röntgenographisch untersucht, ob die gefundenen Beziehungen mit den experimentellen Erfahrungen im Einklang stehen oder nicht. Für den dreidimensionalen Kristall ist das Problem noch nicht befriedigend gelöst. Lediglich für den Fall des Systems Au—Cu wurde von A. J. C. WILSON ein Versuch unternommen, das Verhalten der Röntgenreflexe mittels einiger Modelle für die Überstrukturbildung im Bereich Au Cu_3 zu erklären. Die Berechnungen legen allerdings nicht die statistischen Ergebnisse der im theoretischen Teil besprochenen Arbeiten zugrunde. Ein solches Verfahren hätte schon deswegen keinen Zweck, weil die Theorien, die sich mit dem dreidimensionalen Modell befaßt haben, viel zu grob sind, um ein einigermaßen befriedigendes Bild für das Verhalten der Röntgeninterferenzen zu geben. Hier hat lediglich die gruppentheoretische Methode Aussicht auf Erfolg. Diese ist aber für den dreidimensionalen Fall nicht entwickelt und für den zweidimensionalen Fall fehlen geeignete Substanzen, an denen der Vergleich von Theorie und Experiment nachgeprüft werden könnte. Die bei WILSON ausgeführten Ansätze sind, wie schon gesagt, nicht exakt und dürften bestenfalls gute Näherungen zur Erklärung des Nahordnungsverhaltens der näheren Umgebung eines herausgegriffenen Atoms sein. Allerdings kann eine qualitative Erklärung des Röntgenbeugungsbildes durch Kombination zweier Modelle herbeigeführt werden. Die Hauptannahme ist dabei, daß Au—Au-Nachbarn vermieden werden. Mehr als die Deutung des qualitativen Verhaltens kann aber von der Näherung nicht erwartet werden.

III, 2. Zweidimensionale Fehlordnung.

Liegt zweidimensionale Fehlordnung vor, ein Fall, der z. B. bei den Kettenstrukturen auftreten kann, dann ergibt sich in der Summierung der geordneten Translationsrichtung in Gleichung (III, 4) insofern eine Vereinfachung, als diese Summation statistisch unabhängig erfolgen kann. Legen wir diese als die a_3 -Richtung fest, so erhalten wir

$$(III, 6) \quad J = \frac{\sin^2 \pi l_3 l}{\sin^2 \pi l} \left\{ \sum_{m_1} \sum_{m_2} (l_1 - |m_1|) (l_2 - |m_2|) F F_{m_1 m_2}^* \exp \right. \\ \left. - 2 \pi i (m_1 h + m_2 k) \right\}.$$

Bei statistischer Unabhängigkeit der Zellenbesetzung folgt analog zu Gleichung (III, 5)

$$(III, 7) \quad J = \frac{\sin^2 \pi l_3 l}{\sin^2 \pi l} \left\{ l_1 l_2 (\bar{F}^2 - \bar{F}^2) + \bar{F}^2 \frac{\sin^2 \pi l_1 h}{\sin^2 \pi h} \frac{\sin^2 \pi l_2 k}{\sin^2 \pi k} \right\}.$$

D. h. wir erhalten neben diffusen Gitternetzebenen im reziproken Gitter normale scharfe Interferenzen. Verschwindet \bar{F}^2 für bestimmte Werte von l , so sind die Gitterebenen für alle Werte h, k diffus. Wird dagegen $\bar{F}^2 = \bar{F}^2$, dann gibt es nur scharfe Interferenzen. Liegt eine reine Lagenfehlordnung in dem Sinne vor, daß die Ketten zueinander zwei gleichwertige Lagen einnehmen können, sagen wir (000) und $(00\frac{1}{2})$, dann wird

$$\bar{F}^2 = |F|^2 \left[\frac{1 + \exp \pi i l}{2} \right]^2,$$

$$\bar{F}^2 = |F|^2$$

und wir erhalten

$$\bar{F}^2 - \bar{F}^2 = 0 \quad \text{für } l = \text{gerade},$$

$$\bar{F}^2 = 0 \quad \text{für } l = \text{ungerade},$$

d. h. die Gitternetzebenen im reziproken Gitter mit $l = \text{gerade}$ haben nur scharfe Punkte und diejenigen mit $l = \text{ungerade}$ sind rein diffus. Dieses allgemeine Gesetz ändert sich nicht, wenn wir statistische Abhängigkeiten einführen. Die diffusen Gitternetzebenen lösen sich, je größer die statistische Nahordnung ist, mehr und mehr in Interferenzpunkte auf. Sind die statistischen Abhängigkeiten in den beiden Translationsrichtungen aus Symmetriegründen verschieden, dann werden die diffusen Interferenzpunkte in den entsprechenden Richtungen des reziproken Gitters ebenfalls verschieden stark diffus sein, also keine Kreissymmetrie aufweisen. Wir wollen jedoch diesen zweidimensionalen Fall, der ja gemäß den Arbeiten von ONSAGER (52) und ASHKIN und LAMB (50) auch mit statistischer Abhängigkeit quantitativ gelöst werden kann, nicht näher durchdiskutieren. Die exakte experimentelle Prüfung der dreidimensionalen und zweidimensionalen Fehlordnung ist natürlich insofern nicht ganz einfach, weil an sich die Messung der Intensität im gesamten reziproken Raum bzw. in einzelnen reziproken Gitterebenen von Punkt zu Punkt durchgeführt werden muß. Für diesen Zweck würden sich monochromatische WEISSENBERG-Aufnahmen gut eignen; leider ist bisher für den zweidimensionalen Fall noch kein brauchbares Material gefunden worden, mit dem exakte Messungen ausgeführt werden könnten.

III, 3. Eindimensionale Fehlordnung, Berechnung eines Spezialfalles.

Viel günstiger liegen sowohl experimentelle als auch theoretische Ergebnisse bei der Behandlung der eindimensionalen Fehlordnung. Hier verfügen wir durch Arbeiten von WILSON (14), HENDRICKS und TELLER (54) und schließlich in allgemeiner Form durch Arbeiten des Verfassers (15) über ein ausreichendes Bild zumindestens für solche Kristalle, in denen thermodynamisches Gleichgewicht herrscht. Die letzte Frage ist nun vor allen Dingen auch für natürliche Minerale nicht leicht zu beantworten und kann zu schwerwiegenden Konsequenzen in bezug auf das Röntgenbeugungsproblem führen. Alle Berechnungen des eindimensionalen Modells haben ergeben, daß für diesen Fall, streng genommen, keine Fern-

ordnung auftreten kann. In Wirklichkeit tritt sie natürlich dann auf, wenn die ungünstigen BOLTZMANN-Faktoren eines Fehlers so groß werden, daß der Eintritt eines Fehlers ein unwahrscheinliches Ereignis ist; wenn also entweder V sehr groß oder T sehr klein ist. Man muß nur darauf achten, daß die Temperaturen für die Einnahme des thermodynamischen Gleichgewichts nicht zu gering sind. (Aktivierungsenergie für einen Platzwechsel zu hoch im Vergleich zur Temperatur.) Die Berechnung komplizierter Fälle des eindimensionalen Modells erfolgt am besten mit Hilfe von Differenzgleichungen. Wir wollen dieses Verfahren erläutern.

Für das eindimensionale Modell vereinfacht sich Gleichung (III, 4) zu

$$J = R \sum_{m_3 = -l_3 + 1}^{l_3 - 1} (l_3 - |m_3|) \overline{F F_{m_3}^*} \exp - 2 \pi i m_3 l$$

mit
$$R = \frac{\sin^2 \pi l_1 h}{\sin^2 \pi h_2 k} \frac{\sin^2 \pi l_2 k}{\sin^2 \pi k}$$

h, k haben also nur für ganzzahlige Werte einen Sinn.

Das Kernproblem liegt darin, ausgehend von einem beliebigen Glied der Kette den Mittelwert des Ausfalls eines um m_3 -Schritte entfernten Gliedes zu ermitteln. Die Lösung dieses Problems ist eine reine Frage der Wahrscheinlichkeitsrechnung und ist im Fall von Wechselwirkungen nur zwischen nächsten Nachbarn sehr elementar zu lösen. Zur Erläuterung des Verfahrens wählen wir den allgemeinen Fall von A- und B-Gliedern unter Berücksichtigung der Wechselwirkungen nicht nur der nächsten, sondern auch der übernächsten Nachbarn. Wir bauen also unsere Kette auf, indem wir Glied für Glied anfügen und die Wahrscheinlichkeiten aus den Wechselwirkungsenergien berechnen. Da wir auch diejenigen der übernächsten Nachbarn mit in die Rechnung einbeziehen wollen, definieren wir neue Wechselwirkungsenergien

$$V_{AAA}, V_{AAB}, V_{ABA}, V_{ABB}, V_{BAA}, V_{BAB}, V_{BBA}, V_{BBB},$$

wobei die Indizes die zugehörige Dreiergruppe angeben. Wir nehmen dabei bewußt davon Abstand, die Wechselwirkungsenergien so zu definieren, daß wir V_{AAB} zerlegen in $V_{AA} + V_{AB} + V'_{AB}$, wobei V'_{AB} die Wechselwirkungsenergie vom 1. zum 3. Glied darstellen soll. Denn es ist in vielen Fällen sicher so, daß die Wechselwirkungsenergie der übernächsten Nachbarn nicht unabhängig von der Konfiguration der nächsten Nachbarn sein wird.

Wir wollen nun aus Gründen der Einfachheit der Durchrechnung das obige Problem symmetrisch machen; diese Vereinfachung ist aber keine grundsätzliche Schwierigkeit, man kann die Lösung auch ganz allgemein durchführen. Unsere Symmetriebedingungen sollen lauten:

1. $V_{AAA} = V_{BBB}$,
2. $V_{AAB} = V_{BBA}$,
3. $V_{ABA} = V_{BAB}$.

D. h. die Atomarten verhalten sich symmetrisch zueinander, diese Bedingung

braucht nicht immer erfüllt zu sein. Dagegen ist $V_{AAB} = V_{BAA}$ für unseren Fall von A- und B-Teilchen immer erfüllt. Wir schreiben also

$$\begin{aligned} -\frac{V_{AAA}}{kT} &= -\frac{V_{BBB}}{kT} = H_1, \\ \frac{V_{AAB}}{kT} &= \frac{V_{BBA}}{kT} = \frac{V_{BAA}}{kT} = \frac{V_{ABB}}{kT} = 0, \\ -\frac{V_{BAB}}{kT} &= -\frac{V_{ABA}}{kT} = H_2. \end{aligned}$$

Aus diesen Werten lassen sich die Wahrscheinlichkeiten W_{xyz} , daß auf ein x-y-Paar ein z-Atom folgt, bestimmen. Es ist

$$\begin{aligned} \text{(III, 8)} \quad W_{AAA} &= W_{BBB} = \frac{\exp H_1}{1 + \exp H_1} = \frac{\exp^{H_1/2}}{\cosh^{H_1/2}} = \alpha, \\ W_{AAB} &= W_{BBA} = \frac{1}{1 + \exp H_1} = \frac{\exp^{-H_1/2}}{\cosh^{H_1/2}} = 1 - \alpha, \\ W_{ABB} &= W_{BAA} = \frac{1}{1 + \exp H_2} = \frac{\exp^{-H_2/2}}{\cosh^{H_2/2}} = 1 - \beta, \\ W_{ABA} &= W_{BAB} = \frac{\exp H_2}{1 + \exp H_2} = \frac{\exp^{H_2/2}}{\cosh^{H_2/2}} = \beta. \end{aligned}$$

Diese Beziehungen, die also nunmehr absolute und keine relativen Wahrscheinlichkeiten mehr sind, ermöglichen die einfache Berechnung des eindimensionalen Falles. Wir bezeichnen mit P_m die absoluten Wahrscheinlichkeiten im Abstand m ein gleiches Atom zu finden, und mit $1 - P_m$ die Wahrscheinlichkeit im Abstand m ein ungleiches Atom zu finden, dann läßt sich offenbar folgende Rekursionsformel für die P_m aufstellen

$$P_m = P_{m-2} P_{m-1} \alpha + P_{m-2} (1 - P_{m-1}) \beta + (1 - P_{m-2}) P_{m-1} (1 - \beta) + (1 - P_{m-2}) (1 - P_{m-1}) (1 - \alpha)$$

oder

$$\text{(III, 9)} \quad P_m + P_{m-1} (\beta - \alpha) + P_{m-2} (1 - \alpha - \beta) + \alpha - 1 = 0.$$

Die homogene Gleichung zu (III, 9) lautet

$$\text{(III, 10)}$$

$$P_m + P_{m-1} (\beta - \alpha - 1) + P_{m-2} (1 - 2\beta) + P_{m-3} (\alpha + \beta - 1) = 0.$$

Das ergibt die charakteristische Gleichung

$$\text{(III, 11)} \quad x^3 + x^2 (\beta - \alpha - 1) + x (1 - 2\beta) + \alpha + \beta - 1 = 0,$$

deren Lösungen

$$\begin{aligned} x_1 &= 1, \\ \text{(III, 12)} \quad x_2 &= \frac{\alpha - \beta}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{(\alpha - \beta)^2 + 4(\alpha + \beta - 1)}, \\ x_3 &= \frac{\alpha - \beta}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{(\alpha - \beta)^2 + 4(\alpha + \beta - 1)} \quad \text{sind.} \end{aligned}$$

(Die allgemeine Lösung der homogenen Gleichung (III, 10) ist also

$$(III, 13) \quad P_m = A + Bx_2^m + Cx_3^m.$$

Einsetzen von (III, 13) in die inhomogene Gleichung (III, 9) ergibt

$$A = \frac{1}{2}.$$

B und C lassen sich aus den Randbedingungen

$$\begin{array}{ll} P_0 = 1, & P_1 = 1 \text{ (je nachdem ob ein gleiches oder ungleiches Paar} \\ & P_1 = 0 \text{ Ausgangspaar ist)} \end{array}$$

berechnen.

Man erhält so für die Konstanten B und C

a) Ausgangspaar war AA oder BB (B_g, C_g)

$$(III, 14) \quad \begin{aligned} B_g &= \frac{1}{4} + \frac{2 - \alpha + \beta}{4 \sqrt{\quad}}, & V^- &= \sqrt{(\alpha - \beta)^2 + 4(\alpha + \beta - 1)} \\ C_g &= \frac{1}{4} - \frac{2 - \alpha + \beta}{4 \sqrt{\quad}}, \end{aligned}$$

b) Ausgangspaar war AB bzw. BA ($B_u + m d C_u$)

$$(III, 15) \quad \begin{aligned} B_u &= \frac{1}{4} - \frac{2 + \alpha - \beta}{4 \sqrt{\quad}}, \\ C_u &= \frac{1}{4} + \frac{2 + \alpha - \beta}{4 \sqrt{\quad}}. \end{aligned}$$

Damit ist für diesen Fall das Problem der Auffindung des für die Berechnung des röntgenographischen Beugungsproblems wichtigen Mittelwertes $\overline{FF_m^*}$ als gelöst zu betrachten.

Ich will an dieser Stelle noch bemerken, daß wir in gleicher Weise auch die Zustandssumme des Systems finden, wenn wir nicht, wie wir es hier getan haben, die absoluten, sondern die relativen Wahrscheinlichkeiten, die durch die BOLTZMANN-Faktoren gegeben sind, benutzen. Man muß dann, da die Beziehung $P_m^B = 1 - P_m^A$ für gleiche und ungleiche Atome nicht gilt, zwei Differenzengleichungen für gleiche und ungleiche Atome aufstellen. Diese lassen sich aber wieder auf eine zurückführen, und das Ergebnis der beiden Lösungen addiert, ergibt die Zustandssumme, aus der alle thermodynamischen Eigenschaften abzuleiten sind. Da das Verfahren ganz analog zu der Durchrechnung des eindimensionalen Falles in Kap. II verläuft, soll hier nicht darauf eingegangen werden. Der Leser kann an Hand des vorstehenden Gedankengangs den Lösungsweg leicht selbst ausführen.

Wir kommen nun zu unserem Beugungsproblem zurück. Zur Auswertung der Intensitätsgleichung (II, 5) müssen wir zunächst $\overline{FF_m^*}$ ausrechnen. Da wir zwischen gleichem und ungleichem Ausgangspaar unterschieden hatten, muß zunächst ermittelt werden, mit welcher Wahrscheinlichkeit wir beim Durchlaufen des Kristalles ein gleiches oder ungleiches

Paar finden werden. Nennen wir die Wahrscheinlichkeiten W_g und W_u . Gemäß (III, 8) sind die Wahrscheinlichkeiten

1. daß ein gleiches Paar auf ein gleiches folgt α ,
2. daß ein ungleiches Paar auf ein gleiches folgt $1 - \alpha$,
3. daß ein gleiches Paar auf ein ungleiches folgt $1 - \beta$,
4. daß ein ungleiches Paar auf ein ungleiches folgt β .

Es bestehen die Beziehungen

$$W_g + W_u = 1 \quad \frac{W_g}{W_u} = \frac{1 - \beta}{1 - \alpha},$$

daraus folgt

$$(III, 16) \quad W_g = \frac{1 - \beta}{1 - (\alpha + \beta)}; \quad W_u = \frac{1 - \alpha}{1 - (\alpha + \beta)}.$$

Damit lassen sich die $\overline{FF_m^*}$ berechnen. Es ist

(III, 17)

$$\begin{aligned} \overline{FF_m^*} = W_g & \left\{ \frac{F_A}{2} \left[P_{mg} F_A^* + (1 - P_{mg}) F_B^* \right] + \frac{F_B}{2} \left[P_{mg} F_B^* + (1 - P_{mg}) F_A^* \right] \right\} \\ & + W_u \left\{ \frac{F_A}{2} \left[P_{mu} F_A^* + (1 - P_{mu}) F_B^* \right] + \frac{F_B}{2} \left[P_{mu} F_B^* + (1 - P_{mu}) F_A^* \right] \right\}. \end{aligned}$$

F_A = Atomfaktor der A-Atome.

F_B = Atomfaktor der B-Atome.

(A + B-Atome hier im gleichen Mengenverhältnis vorausgesetzt.)

Einsetzen von (III, 13) in (III, 17) unter Berücksichtigung, daß zu dem Wert P_{mg} die Konstanten B_g, C_g und P_{mu}, B_u, C_u gehören, ergibt schließlich für $\overline{FF_m^*}$

$$(III, 18) \quad \overline{FF_m^*} = \frac{1}{4} |F_A + F_B|^2 + \frac{1}{2} |F_A - F_B|^2 \{K_2 x_2^m + K_3 x_3^m\},$$

mit $K_2 = W_g B_g + W_u B_u,$
 $K_3 = W_g C_g + W_u C_u.$

Setzt man (III, 16) in (III, 5) ein, so erhält man schließlich die Intensität der gebeugten Röntgenstrahlung

$$(III, 19) \quad J = R \left\{ \frac{1}{4} |F_A + F_B|^2 \frac{\sin^2 \pi l_3 l}{\sin^2 \pi l} + \frac{l_3}{2} |F_A - F_B|^2 \left[K_2 \frac{1 - x_2^2}{1 - 2 x_2 \cos 2 \pi l + x_2^2} + K_3 \frac{1 - x_3^2}{1 - 2 x_3 \cos 2 \pi l + x_3^2} \right] \right\},$$

wobei l_3 groß angenommen wurde und dadurch einige Glieder bei der Ausführung der Summation vernachlässigt werden konnten. Wir betrachten nun die vier Grenzfälle der Ordnung

- | | |
|-----------------|-------------|
| 1. $\alpha = 1$ | $\beta = 1$ |
| 2. $\alpha = 1$ | $\beta = 0$ |
| 3. $\alpha = 0$ | $\beta = 1$ |
| 4. $\alpha = 0$ | $\beta = 0$ |

Fall 1:

$$x_2 = 1; x_3 = -1; K_2 = \frac{1}{4}; K_3 = \frac{1}{4}$$

$$\alpha = 1; \beta = 1 \text{ bedeutet aber auf AA folgt A}$$

$$\text{auf BB folgt B}$$

$$\text{auf AB folgt A}$$

$$\text{auf BA folgt B}$$

d. h. es existieren zwei Ordnungszustände nebeneinander $AAAA \dots\dots\dots$
und der äquivalente $BBBB \dots\dots\dots$ sowie $ABAB \dots\dots\dots$

Gleichung (III, 19) ergibt scharfe Maxima für $l = \text{ganzzahlig}$, und $l = \text{halbzahlig}$ im Einklang mit der Erwartung der beiden Strukturmöglichkeiten.

Fall 2:

$$x_2 = 1; x_3 = 0; K_2 = \frac{1}{2}; K_3 = 0$$

$$\alpha = 1; \beta = 0 \text{ bedeutet aber auf AA folgt A}$$

$$\text{auf BB folgt B}$$

$$\text{auf AB folgt B}$$

$$\text{auf BA folgt A.}$$

Es existiert also nur ein Ordnungszustand $AA\bar{A} \dots\dots\dots$ oder der äquivalente $BB\bar{B} \dots\dots\dots$

Gleichung (III, 19) ergibt demgemäß ein Maximum an der Stelle $l = \text{ganzzahlig}$, wie es auch zu erwarten ist.

Fall 3: $x_2 = 0; x_3 = -1; K_2 = 0; K_3 = \frac{1}{2}$

$$\alpha = 0; \beta = 1 \text{ bedeutet aber auf AA folgt B}$$

$$\text{auf AB folgt A}$$

$$\text{auf BB folgt A}$$

$$\text{auf BA folgt B.}$$

Es existiert nur der Ordnungszustand $AB\bar{A}\bar{B} \dots\dots\dots$

Es gibt also Maxima für $l = \text{ganzzahlig}$ und $l = \text{halbzahlig}$ im Einklang mit der Erfahrung. Das Intensitätsverhältnis ist natürlich im Vergleich zu Fall (1) verändert.

Fall 4: $x_2 = i; x_3 = -i; K_2 = \frac{1}{4}; K_3 = \frac{1}{4}$

$$\alpha = 0; \beta = 0 \text{ bedeutet aber auf AA folgt B}$$

$$\text{auf AB folgt B}$$

$$\text{auf BB folgt A}$$

$$\text{auf BB folgt A.}$$

Es existiert nur der Ordnungszustand $AABB\bar{A}\bar{A}BB \dots\dots\dots$

Die Maxima liegen an den Stellen

$$l = \text{ganzzahlig}$$

$$l = \frac{1}{4} \pmod{1}$$

$$l = \frac{3}{4} \pmod{1}.$$

Auch das steht im Einklang mit der Erfahrung, weil für die geordnete Struktur $AABB \dots\dots\dots$ die Strukturamplitude

$$S = F_A (1 + \exp 2\pi i l) + \exp 4\pi i l F_B (1 + \exp 2\pi i l)$$

sein würde.

Man sieht unmittelbar ein, daß

$$S^2 = 4 |F_A + F_B|^2 \quad \text{für } l = \text{ganzzahlig}$$

$$S = 0 \quad \text{für } l = \text{halbzahlig}$$

$$S^2 = 2 |F_A - F_B|^2 \quad \text{für } l = \frac{1}{4} \pmod{\frac{1}{2}}.$$

Wir wollen nun noch die beiden Sonderfälle $\alpha = \beta$ und $\alpha = 1 - \beta$ betrachten, aus denen einiges über den Verlauf der Röntgenintensitäten zu entnehmen ist.

Für $\alpha = \beta$ vereinfachen sich die Gleichungen (III, 12), (III, 15) und (III, 16) zu

$$x_1 = 1; \quad x_2 = \sqrt{2\alpha - 1}; \quad x_3 = -\sqrt{2\alpha - 1};$$

$$B_g = \frac{1}{4} + \frac{1}{4\sqrt{2\alpha - 1}}; \quad C_g = \frac{1}{4} - \frac{1}{4\sqrt{2\alpha - 1}}; \quad B_u = C_g; \quad C_u = B_g;$$

$$W_g = W_u = \frac{1}{2}; \quad K_2 = K_3 = \frac{1}{4}.$$

Die Intensitätsgleichung (III, 19) wird damit

$$(III, 20) \quad J = R \left\{ \frac{|F_A + F_B|^2}{4} \frac{\sin^2 \pi l}{\sin^2 \pi l} \right. \\ \left. + |F_A - F_B|^2 \frac{l_3}{8} \left[\frac{1 - \alpha}{\alpha - \sqrt{2\alpha - 1} \cos 2\pi l} + \frac{1 - \alpha}{\alpha + \sqrt{2\alpha - 1} \cos 2\pi l} \right] \right\}$$

oder

$$J = R \left\{ \frac{|F_A + F_B|^2}{4} \frac{\sin^2 \pi l}{\sin^2 \pi l} + \frac{l_3}{4} |F_A - F_B|^2 \frac{\alpha(1 - \alpha)}{\alpha^2 - (2\alpha - 1) \cos^2 2\pi l} \right\}.$$

Das erste Glied ergibt unabhängig von h, k scharfe Interferenzen an den Stellen $l = \text{ganzzahlig}$ unabhängig von α .

Das zweite Glied hat für $2\alpha - 1 < 0, \alpha < \frac{1}{2}$

$$\text{Maxima für } l = \frac{1}{4} \pmod{\frac{1}{2}} \text{ proportional zu } \frac{1 - \alpha}{\alpha},$$

$$\text{Minima für } l = 0 \pmod{\frac{1}{2}} \text{ proportional zu } \frac{\alpha}{1 - \alpha}.$$

Für $2\alpha - 1 > 0$ sind die Lagen von Maxima und Minima vertauscht, wie man leicht einsieht. Der Leser wird sich die Gründe für das Verhalten der Röntgenintensität leicht selbst erklären können, wenn man beachtet, welche Grenzwerte der Ordnung mit dem Übergang $\alpha = 0 \rightarrow 1$ verknüpft sind.

Für $\alpha = 1 - \beta$ ergeben sich folgende Werte für

$$x_1 = 1; \quad x_2 = 2\alpha - 1; \quad x_3 = 0;$$

$$B_g = \frac{1}{4} + \frac{3 - 2\alpha}{4(2\alpha - 1)}; \quad C_g = \frac{1}{4} - \frac{3 - 2\alpha}{4(2\alpha - 1)}; \quad B_u = \frac{1}{4} - \frac{1 + 2\alpha}{4(2\alpha - 1)};$$

$$C_u = \frac{1}{4} + \frac{1 + 2\alpha}{4(2\alpha - 1)};$$

$$W_g = \alpha; \quad W_u = 1 - \alpha;$$

$$K_2 = \frac{1}{2}; \quad K_3 = 0.$$

Einsetzen in Gleichung (III, 19) ergibt

$$J = R \left\{ \frac{|F_A + F_B|^2}{4} \frac{\sin^2 \pi l_3 l}{\sin^2 \pi l} + l_3 |F_A - F_B|^2 \frac{\alpha(1 - \alpha)}{1 - 2(2\alpha - 1) \cos 2\pi l + (2\alpha - 1)^2} \right\}.$$

Für $2\alpha - 1 > 0$ liegen die Maxima des diffusen Gliedes von Gleichung (III, 19) an den Stellen $l = 0 \pmod{1}$; für $2\alpha - 1 < 0$ dagegen an den Stellen $l = \frac{1}{2} \pmod{1}$; für die scharfen Reflexe hat sich nichts geändert.

Dieses Ergebnis kann man sich an Hand der Grenzwerte $\alpha = 0 \rightarrow \alpha = 1$ in analoger Weise deuten. Die durchgerechneten Grenzfälle geben nun nicht alle Eigenschaften des hier gewählten Modells wieder, und zwar deshalb, weil neben diesem Diffus- und Schärferwerden der Maxima noch Verschiebungen in ihren Lagen auftreten können. Diese Frage wurde vom Autor (15) aber bereits ausführlich am Beispiel der dichtesten Kugelpackungen diskutiert.

Es besteht keine prinzipielle Schwierigkeit, das eindimensionale Modell der Fehlordnung auf beliebige Fälle zu erweitern, allerdings bringt die Einführung weiterer Wechselwirkungen die Komplikation mit sich, daß die dabei auftretenden charakteristischen Gleichungen zu unhandlich werden, um alle Eigenschaften des entworfenen Modells in einfacher Weise übersehen zu können.

III, 4. Vergleich mit experimentellen Ergebnissen.

Die experimentelle Prüfung der hier entworfenen Vorstellung stößt aber auf große Schwierigkeiten; dies wurde früher vom Autor auf die natürlich strittige Frage des thermodynamischen Gleichgewichts der untersuchten Kristalle zurückgeführt; alle bisher abgeleiteten Formeln gelten in Strenge ja nur dann, wenn sich der Kristall im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Da wir nun darauf angewiesen sind, das eindimensionale Modell röntgenographisch am dreidimensionalen Kristall zu prüfen, muß vorerst die Frage erörtert werden, inwieweit sich die vom Autor durchgeführten Berechnungen auf die eindimensional fehlgeordneten Kristalle übertragen lassen.

Für das Eintreten normaler Unordnung sind die Platzwechsel der Atome im Kristallgitter die Ursache. Im dreidimensionalen Kristall ist aber für das Auftreten eindimensionaler Fehlordnung eine ganze Reihe von

Platzwechseln notwendig, nämlich die Umordnung einer gesamten Netzebene. Die Tatsachen der experimentellen Beobachtung scharfer Gitterstäbe beweist aber, daß ein einmal an einer Stelle einer Netzebene aufgetretener Fehler sich sehr rasch über die ganze Netzebene ausbreiten muß, da sonst keine Schärfe der Interferenzen in zwei Richtungen des reziproken Gitters auftreten sollte. Da aber das thermodynamische Gleichgewicht eines Kristalls unabhängig vom Weg ist, auf dem es erreicht wird, sollte also das bisher ausgeführte Berechnungsverfahren auch für diese Fälle zulässig sein.

Eine zweite Schwierigkeit erwächst aus der Tatsache, daß bei den hier zugrunde gelegten Berechnungen eventuelle Gitterspannungen durch Änderungen der Gitterkonstanten nicht berücksichtigt wurden. Bei einem in dieser Richtung verbesserten Ansatz würde es notwendig, eine zusätzliche Arbeit pro Flächeneinheit der Oberfläche der Gebiete verschiedenen Ordnungszustandes einzuführen. Das ist zwar nicht ganz exakt, da an sich die eventuell vorhandene Verzerrungsarbeit nicht streng von der Oberfläche, sondern auch vom Volumen eines ungeordneten Gebietes abhängt. Die statistischen Zusammenhänge der reinen Wahrscheinlichkeiten werden dadurch in dem Sinne geändert, daß ein eingetretener Fehler einen gleichen „Fehler“ in den benachbarten Schichten wahrscheinlicher macht, als es der normalen Fehlerwahrscheinlichkeit entspricht. Dies führt in der statistischen Verteilung der durchschnittlichen „Dicken“ der umgewandelten Gebiete zur Bevorzugung besonders der Gebiete größerer Dicke, so daß also in solchen Fällen die Berechnungen nicht mehr streng gültig sind. Man kann sich aber leicht überlegen, in welcher Richtung sich die Intensitäten der Röntgeninterferenzen beim Vorhandensein solcher Spannungen ändern müssen.

Für die Berechnung der Fehlerwahrscheinlichkeiten brauchen aber nur Verzerrungen innerhalb der Netzebenen berücksichtigt zu werden, da ja eventuelle Abstandsveränderungen senkrecht dazu bereits in den Wechselwirkungsenergien enthalten sind.

Wir wollen für die Betrachtungen der Röntgeninterferenzen in verzerrten Gittern die a_1 -, a_3 -Achse des Kristalls in die geordnete Netzebene legen; dann steht der reziproke Vektor b_3 senkrecht auf a_1 , a_2 .

Gitterkonstantenänderungen in der Unordnungsrichtung (b_3) bringen immer Änderungen in den Phasengliedern unserer Summen in Gleichung (III, 4) mit sich, weil nunmehr nicht mehr der strenge Abstand der Netzebene eingesetzt werden darf. Diese Tatsache hat zur Folge, daß im reziproken Gitter kein einheitlicher Identitätsbereich für den Intensitätsverlauf auf den Gitterstäben angegeben werden. Bei eindimensionaler Lagenfehlordnung (Fehlordnung mit gleichen Netzebenen, die verschiedene Lagen einnehmen können, z. B. dichteste Kugelpackung) kann man das besonders gut auf dem (001)-Gitterstab erkennen, für den ohne Gitterspannungen alle Interferenzen scharf sein müssen. Wenn eine Aufspaltung der Maxima oder ein Diffuswerden auf diesen Gitterstäben vor allen Dingen bei Interferenzen mit hohen l -Werten auftritt, dann sind solche Störungen da, und man muß in einem solchen Fall sehr vorsichtig bezüglich der Anwendung der bisher gegebenen Formeln sein.

Spannungen innerhalb der Netzebenen sind zwar für den streng geordneten Kristall mit eindimensionaler Fehlordnung kaum denkbar, da bei

unendlicher Ausdehnung der Netzebenen sie zu empfindlichen Störungen im Gitterbau führen müßten. Aber immerhin könnten sie bei nicht beliebig in den a_1 -, a_2 -Richtungen ausgedehnten Kristallen auftreten. Das bedingt natürlich eine gewisse Unschärfe der Gitterstäbe bei großen Glanzwinkeln, verbunden mit einem Intensitätsabfall.

Wir verfügen jedoch über einige experimentelle Fälle, bei denen Gitterverzerrungen keine oder nur eine untergeordnete Rolle spielen. Der eine Fall ist das Co, das bei 400° ein Umwandlungsgebiet vom kubischen ins hexagonale Co besitzt und von EDWARDS und LIPSON (55) experimentell und WILSON (14) theoretisch untersucht wurde. Leider wurden nur Pulveraufnahmen ausgewertet, so daß die Untersuchungen nicht ganz als gesichert angesehen werden dürfen. Aber immerhin wurden mit einer geringen Schwankung aus verschiedenen Interferenzen ein einheitlicher Fehlordnungsgrad berechnet. Wir haben es hier zwar mit einem Umwandlungsvorgang zu tun, der an sich nicht streng in das besprochene Gebiet fällt. Solche Umwandlungen können ja nur eintreten, wenn die Wechselwirkungsenergien temperaturabhängig sind, was bisher bei den Berechnungen nicht berücksichtigt wurde. Für die Fehlerwahrscheinlichkeiten macht das aber nichts aus, da ja in ihnen sowieso schon eine Variable, nämlich die Temperatur, enthalten ist. Der Zusammenhang zwischen den Fehlerwahrscheinlichkeiten ist dann eben nicht allein durch die Temperatur, sondern noch durch die mit T variablen Wechselwirkungsenergien gegeben. Ihre Konfigurationsabhängigkeit ist in dem Ansatz durch die Einführung verschiedener Wechselwirkungsenergien für die möglichen Anordnungen berücksichtigt. Es besteht also kein Grund, die Gültigkeit der berechneten Ansätze zu bezweifeln, wenn stärkere Gitterspannungen fehlen. Sie sind so allgemein gehalten, daß sie bei Einführung genügend weitreichender Wechselwirkungsenergien auch für homöopolare und sogar heteropolare Kristalle sollten.

Die im hiesigen Institut mit synthetischem Zn—S-Material von H. MÜLLER*) durchgeführten Untersuchungen, bei denen Temperungen besonders im Umwandlungsgebiet Zinkblende und Wurtzit bei sehr genauer Einhaltung der Temperaturen von teilweise sehr langer Dauer durchgeführt werden, sowie eigene Untersuchungen der verschiedenen SiC-Strukturen*) haben ergeben, daß die gewonnenen experimentellen Daten mindestens zu einem gewissen Teil mit keiner nur auf dem Wechselwirkungsprinzip der Atome beruhenden Theorie zu deuten sind. In diesen Fällen treten sicher keine merklichen Spannungen auf, weil sowohl die Gitterstäbe bei großen Glanzwinkeln als auch die (00l)-Interferenzen scharf bleiben. Um das anomale Verhalten klar herauszustellen, seien hier die experimentellen Ergebnisse kurz beschrieben.

Die von MÜLLER durchgeführten Untersuchungen am ZnS hoher Reinheit bestätigen im Prinzip die schon bekannten Tatsachen, daß die Zinkblende beim Erhitzen bei 1120° in Wurtzit, und Wurtzit seinerseits dicht unterhalb 900° wieder in Zinkblende umgewandelt werden. Die Umwandlungshysterese ist wohl auf geringfügige Änderungen der Gitterkonstanten zurückzuführen. Genaue Abtastung des Umwandlungsgebietes durch lange

*) Erscheint demnächst.

Temperungen ergaben die Existenz eines sehr schmalen Umwandlungsgebietes von ca. $10\text{--}20^\circ$ Breite bei 900° , in dem plötzlich sehr viele, zum Teil völlig neuartige fehlgeordnete Kristallstrukturen des ZnS auftreten. Es besteht kein Zweifel darüber, daß bei diesen Versuchen das thermodynamische Gleichgewicht erreicht werden mußte. Denn bei wesentlich tieferen Temperaturen reichten die gleichen Temperzeiten aus, um den Wurtzit vollständig in Zinkblende überzuführen. Die neuen Strukturen haben nun die Eigenschaft, daß sie ähnlich hohe Perioden aufweisen, wie sie auch bei den SiC-Strukturen schon seit langer Zeit bekannt sind.

Durchaus analoge Verhältnisse zeigten die eingehenden Untersuchungen des Verfassers am SiC. Auch hier erfolgt die Umwandlung analog zum ZnS durch reine Lagenumordnung der Si—C-Schichten (Lagenfehlordnung). Hier wurden verschiedene „Strukturen“ mit einer Identitätsperiode bis 600 \AA oft in Verbindung mit eindimensionaler Fehlordnung entdeckt. Wenn man nun versucht, diese Strukturen nach dem bisher verwendeten Wechselwirkungsprinzip aufzubauen, wie das vom Verfasser (15) getan wurde, dann kommt man hier zur Reichweite der Wechselwirkungen, die völlig sinnlos sind (bis zu 200 \AA); besonders beim SiC, wo wir wohl mit Sicherheit annehmen können, daß die chemische Bindung vorwiegend homöopolar ist, und deswegen nicht so hohe Reichweiten in ihren Wechselwirkungen haben sollte, kann man keine Begründung für die Ausbildung so langer Perioden finden.

Es hat sich nun gezeigt, daß zur Aufklärung des strukturellen Verhaltens der Aufnahmen fehlgeordnete SiC-Kristalle, fast für jede Aufnahme ein neuer mathematischer Ansatz eingeführt werden müßte. Ich habe mich deshalb darauf beschränkt, nachzuweisen, daß die Röntgenintensitäten unter vereinfachten Maßnahmen verhältnismäßig gut in einem Fall aufgeklärt werden können. Der dazu eingeführte Ansatz wird dem Leser zwar zunächst ziemlich sinnlos erscheinen, aber es hat sich durch Vergleich mit ca. 150 weiteren Aufnahmen des SiC gezeigt, daß dieses merkwürdige Verhalten für alle Kristalle in gleicher Weise gilt. Zur Auswertung wurde ein Kristall herangezogen, der neben starken Reflexen der SiC-6-Schichtstruktur (hkk Bez. sh. (15)) auf diffusen Gitterstäben relativ gute, aber doch diffuse Reflexe der 15-Schichtstruktur (hk k h k) aufwies. Es wurde nun eine Statistik in der Weise aufgebaut, daß Bauelemente h k k h k k und h k k h k k einander abwechseln, und zwar soll auf h k k h k k mit einer Wahrscheinlichkeit α ein gleiches bzw. $1 - \alpha$ das andere Bauelement folgen. Die entsprechenden Wahrscheinlichkeiten für das Bauelement h k k h k wurden mit β und $(1 - \beta)$ definiert. Die Auswertung der Aufnahme ergab nun eindeutig, daß eine Klärung des Intensitätsverlaufs auf den diffusen Gitterstäben dann erzielt werden kann, wenn man die Fehlerwahrscheinlichkeiten so ansetzt, daß auf gleiche Bauelemente mit wesentlich höherer Wahrscheinlichkeit wiederum gleiche Bauelemente folgen, d. h. die Bauelemente müssen trotz ihrer Länge „wissen“, zu welcher Kategorie ihre Nachbarn gehören. Das gleiche gilt auch für die hochperiodischen Strukturen. Das Wesentliche an der Untersuchung ist aber, daß ein solches Bauprinzip auf kompliziertere Systeme anwendbar ist. Man kann feststellen, daß sich verschiedene Teile desselben Kristalles strukturell vollkommen verschieden verhalten. Bei MÜLLER'S

Untersuchungen am ZnS ist das besonders deutlich festzustellen gewesen. Das Bauprinzip ist also für eine bestimmte Temperatur nicht einheitlich, sondern sehr mannigfaltig. Aus diesen Gründen hat der Verfasser schon in (15) Bedenken über die kristallchemische Realität dieser Strukturen geäußert. Diese Bedenken haben sich nun durch die neueren Untersuchungen weitgehend bestätigt.

Ich glaube, daß der Grund für das merkwürdige Verhalten darauf zurückzuführen ist, daß im Entropieglied der freien Energie bei allen Ableitungen nicht die Schwingungsentropie des Kristallgitters mit einbezogen wurde. Ähnliches wurde schon von NIX und SHOCKLEY (11) für das System Cu-Au vermutet. Ihre Überlegungen sind allerdings auf diese Fälle nicht anwendbar, weil wir es hier einerseits mit einer reinen Störung der Gittergeometrie zu tun haben, und außerdem in den bearbeiteten Fällen eine sehr starke Kopplung der Eigenschwingungen eines Atoms durch die homöopolare Bindung vorliegt. Es wäre also notwendig, das Verteilungsgesetz der Eigenschwingungen des gesamten Gitters unter Berücksichtigung der Kopplung der Gitterschwingungen zu ermitteln. Das Problem ist bis heute noch nicht exakt für geordnete Kristalle gelöst worden und somit ist die Lösung für den fehlgeordneten Kristall ein ziemlich hoffnungsloser Fall.

Wenn wir jedoch die Hypothese einführen, daß die Besetzungsdichte der Energiezustände der Eigenschwingungen stark von der Symmetrie einer Anordnung in dem Sinne abhängt, daß die Dichte mit wachsender Symmetrie ansteigt, dann kann man eine qualitative Erklärung der vorliegenden Verhältnisse geben. Auch die Einführung der Identität in der fehlgeordneten Translationsrichtung bedingt eine höhere symmetrische Anordnung. Die Schwingungsentropie des Kristalls verläuft dann in dem Sinne, daß den Anordnungen mit hoher Dichte der Energieniveaus ein höherer Wert zukommt als Anordnungen mit einer geringeren Dichte. Den stabilen Zustand erhalten wir wie üblich über das Minimum der freien Energie. Es gilt also bei einer bestimmten Temperatur

(III, 20)

$$F = E - T (\Phi_k + \Phi_s),$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial S} \right)_{T = \text{const}} = \frac{dE}{dS} - T \left(\frac{d\Phi_k}{dS} + \frac{d\Phi_s}{dS} \right) = 0.$$

Die Gesamtentropie Φ wurde also in ihren Konfigurationsanteil Φ_k und ihren Schwingungsanteil Φ_s zerlegt. Wenn nun die Schwingungsentropie strukturempfindlich ist, dann muß sie sich schon bei geringen Störungen des Gitters sehr bemerkbar machen, das würde bedeuten, daß die stärksten Abweichungen in der Nähe von $S = 1$ auftreten. Unter dieser Voraussetzung wurden drei mögliche Kurven für die Schwingungsentropie in Fig. 13 und ein entsprechender Verlauf für die Konfigurationsentropie eingetragen. Man sieht daraus, daß die Gesamtentropie (ausgezogene Kurven in Fig. 13) sehr davon abhängt, wie groß der Unterschied der Schwingungsentropie im geordneten und ungeordneten Zustand ist. Ist Φ_s im geordneten Zustand wesentlich größer, so fällt die Gesamtentropie von $S = 1$ bis zu einem Minimum und steigt dann wieder an. Da in den Fällen ZnS und SiC die Änderung der Energie mit dem Ordnungszustand sicher sehr klein ist, können wir den

Energieanteil in Gleichung (III, 20) zunächst vernachlässigen. Dann bedeutet aber im Fall der abnehmenden Gesamtentropie, daß die freie Energie ansteigt, also der geordnete Zustand stabiler ist als der ungeordnete.

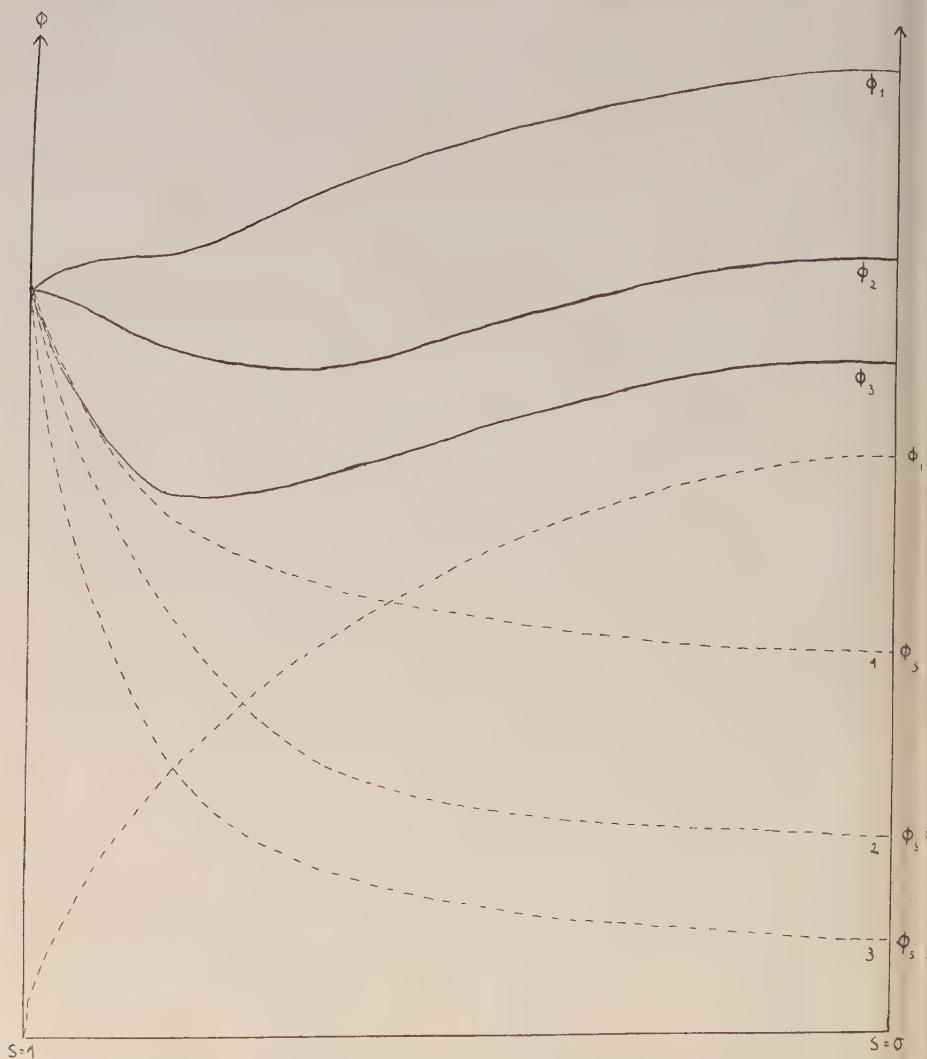


Fig. 13. Verhalten der Gesamtentropie bei der Annahme, daß die Schwingungsentropie vom Ordnungszustand abhängt.

Es existiert aber noch ein zweites Maximum, das an der Stelle $S = 0$ liegen muß. Die Höhe dieses zweiten Maximums hängt sehr davon ab, wie stark sich Schwingungsentropie und KonfigurationSENTROPIE absolut unterscheiden und wie groß die Differenz von Φ_s und Φ_k für $S = 1$ und $S = 0$ ist.

Die Vernachlässigung der konfigurationsabhängigen Energie hat nichts zu sagen. Wenn wir die Temperatur nur hoch genug wählen können, dann wird das Entropieglied in Gleichung (III, 20) überwiegen und die Stabilität des Zustandes bestimmen.

Unter diesen Voraussetzungen kann man nun das Verhalten der ZnS- und SiC-Strukturen verstehen.

1. Diese Erscheinungen treten bei hohen Temperaturen auf, in einem Gebiet also, in dem das Entropieglied der freien Energie sehr bedeutend ist.

2. Die Ausbildung gewisser Ordnungszustände bei hohen Temperaturen trotz gleicher oder annähernd gleicher Energie E der Strukturen ist auf die Abnahme der Gesamtentropie mit steigender Unordnung zurückzuführen.

3. Die Frage, welche Strukturen mit größter Häufigkeit auftreten, ist durch die Symmetrie bedingt. Langperiodische sind also seltener als kurzperiodische, hochsymmetrische häufiger als unsymmetrische Strukturen. Damit würde sich also auch zwangsläufig erklären, warum gerade bei den hochperiodischen Strukturen des SiC die mit der höheren rhomboedrischen Symmetrie am häufigsten sind.

4. Auch die Existenz vieler, in ihrer Struktur verschiedener Gebiete wird damit klar, da der Ordnungszustand durch Wahrscheinlichkeitsgesetze bestimmt wird. Die Neigung zur Identität, die ja ebenfalls eine höhere Symmetrie der Anordnung darstellt, ist dabei das einzige Bauprinzip. Führt man die in der vorangegangenen Überslagsrechnung vernachlässigte Energie als Funktion des Ordnungszustandes wieder ein, so läßt sich einsehen, daß diese nur in dem Sinne wirken können, daß solche Ordnungszustände, die eine geringere Energie besitzen, bevorzugt werden. Das bedingt aber die Verwandtschaft der in den Fällen ZnS und SiC gefundenen neuen Strukturen. Auch die Tatsache, daß im Fall ZnS und SiC zum Teil die gleichen hochperiodischen Strukturen auftreten, wird damit zwangsläufig erklärt, weil die Schwingungsentropie der praktisch gleichen Strukturverhältnisse einen sehr verwandten Verlauf besitzen muß.

Schon die experimentelle Untersuchung des eindimensionalen Modells und der Vergleich mit den theoretischen Überlegungen haben gezeigt, daß alles das, was die Theorie vom heutigen Standpunkt zur Klärung des Fehlordnungproblems im Kristall beitragen kann, im Grunde genommen nur an Spezialfälle geknüpft ist. Das qualitative Verhalten der thermodynamischen Eigenschaften wird zwar richtig wiedergegeben, die quantitative Übereinstimmung ist dagegen wenig befriedigend. Trotzdem darf nicht verkannt werden, daß mit Hilfe der Theorie tiefes Verständnis für das Verhalten der Kristalle erhalten wurde. Für die kristallstrukturellen Eigenschaften wurden die vorhandenen Ansätze noch nicht so weit entwickelt, daß man mit ihnen an die exakte Deutung der Röntgenaufnahmen dreidimensional fehlgeordneter Kristalle herangehen kann. Aber immerhin hat die Untersuchung des eindimensionalen Modells wichtige Fingerzeige gegeben, in welcher Richtung die Theorien erweitert werden müssen. Für Fälle, in denen Gitterverzerrungen auftreten, sind wir nach wie vor darauf angewiesen, den Fehlordnungsvorgang unter voller Ausnutzung allen experimentellen Materials zu erforschen. Die Theorie hat zwar schon viel geleistet, aber es ist wenig im Vergleich zu dem, was noch erreicht werden muß.

IV. Zusammenfassung

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden die gesamten theoretischen Ansätze, die von der thermodynamischen Seite zur Lösung des Fehlordnungsproblems gemacht wurden, diskutiert. Allen Theorien ist gemeinsam, daß sie nur auf solche Fälle angewendet werden können, bei denen keine Störungen der Gittergeometrie auftreten.

Der BRAGG-WILLIAM'sche Ansatz hat die große Schwäche, daß er den Kristall von vornherein in richtige und falsche Gitterplätze einteilt, ohne sich darum zu kümmern, ob diese Einteilung physikalisch sinnvoll ist oder nicht. Diese Unvollkommenheit wird in der BETHE'schen Theorie, welche die Kristallenergie aus den Wechselwirkungsenergien errechnet, vermieden. Dadurch kann in vielen Punkten eine Verbesserung erzielt werden, allerdings ist die Durchführung der Rechnung nur mit Hilfe von Näherungsmethoden erreicht worden.

KIRKWOOD's Semi-Invariantenmethode beruht auf Reihenentwicklungen der thermodynamischen Funktionen. Die abgeleiteten Formeln sind allgemein gültig; für die Ausrechnung der Mittelwerte der Potenzen der Energie muß aber auf ein Näherungsmodell zurückgegriffen werden. Der große Vorteil liegt in ihrer Verallgemeinerungsfähigkeit und Exaktheit, wenn die Reihenentwicklung genügend weit durchgeführt wird. Die Berechnung hoher Glieder ist aber eine mühevollen Arbeit.

Die machtvollste Theorie ist wohl für das dreidimensionale Fehlordnungsmodell die quasichemische Methode; sie verdankt das vornehmlich ihrer mathematischen Einfachheit. Die Ableitung der Formeln beruht auf einer Gleichgewichtsbetrachtung der einzelnen Bindungspaare, in Analogie zum Massenwirkungsgesetz der Chemie. Sie ist in ihrer elementaren Anwendung in der Güte mit der BETHE'schen ersten Näherung gleichwertig. Die Genauigkeit kann aber noch verbessert werden.

Die Methode der Cluster-Integrale geht auf die statistisch-thermodynamische Behandlung realer Gase zurück und zählt rein kombinatorisch die Anhäufungsmöglichkeit von Partikeln in Gruppen zu 1, 2, 3 Teilchen usw. ab. Die Methode kann aber auch auf Kristalle übertragen werden. In diesem Fall werden die Integrale durch Summen ersetzt, die wesentlich einfacher auswertbar sind, weil die Anzahl der Konfigurationsmöglichkeiten beschränkt wird.

R. BECKER hat einen Ansatz ausgeführt, der das Problem mehr von der kinetischen Seite beleuchtet. Durch einfache Betrachtungen von Oberflächen- und Volumenenergien in Abhängigkeit von der Temperatur können wichtige Aussagen über das Problem der Keimbildung bei Entmischungen gemacht werden.

Die vom thermodynamischen Standpunkt vollkommenste Methode ist zweifellos die gruppentheoretische Methode. Diese berechnet die Zustandssumme aus den Eigenwerten einer bestimmten Matrix. Das Matrix-Eigenwertproblem ist zwar für praktisch unendlich große Matrizen schwer zu lösen. ONSAGER ist jedoch die exakte Durchführung der Lösung für ein zweidimensionales Modell gelungen. Das ist ein besonderer Gewinn, weil man damit einen guten Maßstab für die Güte der übrigen Näherungen besitzt.

Im zweiten Teil wird das Fehlordnungsproblem von der röntgenographischen Seite kurz beleuchtet. Die Deutung der Beugungsbilder dreidimensional fehlgeordneter Kristalle steckt praktisch noch in den Kinderschuhen, hier existieren nur einige Ansätze, bei denen man jedoch selbst der qualitativen Deutung noch mit großer Vorsicht begegnen muß. Nur für zweidimensional und eindimensional fehlgeordnete Kristalle kann das Beugungsproblem befriedigend für den Fall des thermodynamischen Gleichgewichts gelöst werden. Für eindimensional fehlgeordnete Kristalle wird an der Durchführung des bisher noch nicht berechneten Falles von A-, B-Statistik mit Wechselwirkungen bis zu den übernächsten Nachbarn gezeigt, wie man die Wechselwirkungsenergien und die Temperatur zur Errechnung der röntgenographisch allein interessierenden absoluten Fehlerwahrscheinlichkeiten heranziehen kann. Damit wurde die Brücke zu den thermodynamischen Berechnungen geschlagen. Die Prüfung der Theorie mit dem Experiment stößt aber schon im eindimensionalen Fall besonders bei hohen Temperaturen auf ernsthafte Widersprüche, die darauf hinweisen, daß die hier durchgesprochenen Berechnungen nicht immer anwendbar sind. Für ZnS und SiC wurde wahrscheinlich gemacht, daß das in diesen Fällen auftretende anomale Verhalten durch die Vernachlässigung der Schwingungsentropie bei der Berechnung der freien Energie hervorgerufen wird. Nimmt man an, daß die Dichte der Energieniveaus der Schwingungszustände im geordneten Zustand wesentlich höher liegt als im ungeordneten, so kann man eine qualitative Deutung aller anomalen Eigenschaften in diesen beiden Fällen herbeiführen.

Marburg, Mineralogisches Institut der Universität.

V. Literatur

- (1) NIX, F. C. & W. SHOCKLEY: *Rev. Mod. Phys.* **10** (1938), 1.
- (2) WAGNER, C. & W. SCHOTTKY, *Z. Phys. Chem.* B **11** (1931), 163.
- (3) WAGNER, C., *Z. Phys. Chem.* B **12** (1931), 177.
- (4) — *Zs. Phys. Chem.* B **22** (1933), 181.
- (5) BRAGG, W. L. & J. F. NYE, *Proc. Roy. Soc. A* **190** (1947), 474; s. a. *Naturwiss.* **34** (1947), 328 (Übersetzung).
- (6) GORSKY, W., *Zs. Phys.* **50** (1928), 64.
- (7) DEHLINGER, U. & L. GRAF, *Zs. Phys.* **64** (1930), 359.
- (8) BORELIUS, G., *Ann. Phys.* **20** (1934), 57.
- (9) BRAGG, W. L. & E. J. WILLIAMS, *Proc. Roy. Soc. A* **145** (1934), 699.
- (10) — *Proc. Roy. Soc. A* **151** (1935), 540.
- (11) WILLIAMS, E. J., *Proc. Roy. Soc. A* **152** (1935), 231.
- (12) BETHE, H. A., *Proc. Roy. Soc. A* **150** (1935), 552.
- (13) ISING, R., *Zs. Phys.* **31** (1925), 253.
- (14) WILSON, A. J. C., *Proc. Roy. Soc. A* **180** (1942), 277.
- (15) JAGODZINSKI, H., *Acta Cryst.* **2** (1949), 201, 208, 298.
- (16) ZERNIKE, F., *Physica* **7** (1940), 565.
- (17) PIERERLS, R., *Proc. Roy. Soc. A* **154** (1936), 207.

- (18) EASTHOPE, C. E., Proc. Cambr. Phil. Soc. **33** (1937), 502.
- (19) SHOCKLEY, W., J. Chem. Phys. **6** (1938), 130.
- (20) CHANG, T. S., Proc. Roy. Soc. A **161** (1937), 546.
- (21) — Proc. Cambr. Phil. Soc. **34** (1938), 224.
- (22) KIRKWOOD, J. G., J. Chem. Phys. **6** (1938), 70.
- (23) CHANG, T. S., J. Chem. Phys. **9** (1941), 169.
- (24) GUGGENHEIM, E. A., Proc. Roy. Soc. A **148** (1935), 304.
- (25) RUSHBROOKE, G. S., Proc. Roy. Soc. A **166** (1938), 296.
- (26) FOWLER, R. H. & E. A. GUGGENHEIM, Proc. Roy. Soc. A **174** (1940), 189.
- (27) GUGGENHEIM, E. A., Proc. Roy. Soc. A **169** (1938), 134.
- (28) CHANG, T. S., Proc. Cambr. Phil. Soc. **35** (1939), 265.
- (29) — Proc. Roy. Soc. A **173** (1939), 48.
- (30) CHANG, T. S. & C. C. HO, Proc. Roy. Soc. **180** (1942), 345.
- (31) YANG, C. N., J. Chem. Phys. **13** (1945), 66.
- (32) FOWLER, R. H., Statistical Mechanics, 2. Auflage.
- (33) LI, Y. Y., J. Chem. Phys. **17** (1949), 447.
- (34) MAYER, J. E., J. Chem. Phys. **5** (1937), 67.
- (35) MAYER, J. E. & S. F. HARRISON, J. Chem. Phys. **5** (1937), 74.
- (36) MAYER, J. E. & PH. G. AKERMANN, J. Chem. Phys. **6** (1938), 101.
- (37) MAYER, J. E., J. Phys. Chem. **43** (1939), 71.
- (38) BORN, M. & K. FUCHS, Proc. Roy. Soc. A **166** (1938), 391;
s. a. BORN, M., Physica **4** (1937) 1034.
- (39) MAYER, J. E. & GÖPPERT-MAYER, Statistical Mechanics, 1940, New York.
- (40) FUCHS, K., Proc. Roy. Soc. A **179** (1942), 340;
s. dazu die Diskussionsbemerkung
WANNIER, G. H., Proc. Roy. Soc. A **181** (1943), 409, sowie die Erwiderung
FUCHS, K., Proc. Roy. Soc. A **181** (1943), 411.
- (41) KIRKWOOD, J. G., J. Phys. Chem. **43** (1939), 97.
- (42) BECKER, R., Z. Metallk. **29** (1937), 245.
- (43) — Proc. Phys. Soc. **51** (1940), 1.
- (44) BECKER, R. & W. DÖRING, Ann. Phys. **24** (1935), 719.
- (45) JAGODZINSKI, H. & F. LAVES, Metallk. **40** (1949), 296.
- (46) KRAMERS, A. H. & G. H. WANNIER, Phys. Rev. **60** (1941), 252, 263.
s. a. G. H. WANNIER, Rev. Mod. Phys. **17** (1945), 50.
- (47) MONTROLL, E. W., J. Chem. Phys. **9** (1941), 706.
- (48) LASSETTRE, E. N. & J. P. HOWE, J. Chem. Phys. **9** (1941), 747, 801.
- (49) MONTROLL, E. W., J. Chem. Phys. **10** (1942), 61.
- (50) ASHKIN, J. & W. E. LAMB, Phys. Rev. **64** (1943), 159.
- (51) ASHKIN, J. & W. E. TELLER, Phys. Rev. **64** (1943), 178.
- (52) ONSAGER, L., Phys. Rev. **65** (1944), 117.
- (53) WILSON, A. J. C., Proc. Roy. Soc. A **181** (1943), 360;
s. a. EDMUNDS, J. G., R. M. HINDE, & H. LIPSON, Nature **160** (1947), 304,
sowie WILSON, A. J. C., Nature, **160** (1947), 306.
- (54) HENDRICKS, S. B. & E. TELLER, J. Chem. Phys. **10** (1942), 147.
- (55) EDWARDS O. S. & H. LIPSON, Proc. Roy. Soc. A **180** (1942), 277.
- (56) RUNGE, J., Ann. Phys. **7** (1950), 129.
- (57) VAN DER WAERDEN, B. L., Zs. Phys. **118** (1942), 473.

Homöo- und Isotypiebeziehungen der Phosphat-Klasse

Von

W. KLEBER (Bonn) und B. WINKHAUS (Düsseldorf)

Inhaltsübersicht

Seite

Einleitung: Zur Kristallchemie des PO_4 -Komplexes	175
A. Anisodesmische Analogien	179
B. Übergangsgruppe und Isomorphie	182
C. Mesodesmische Analogien	185

Versucht man die Phosphate (Arsenate, Vanadate) auf kristallchemischer Grundlage systematisch zu ordnen, so stößt man auf beträchtliche Schwierigkeiten (vgl. 96). Diese Tatsache dürfte vielleicht überraschen, da die Isotypiebeziehungen zwischen Phosphaten und Silikaten eine analoge kristallchemische Klassifikation nahelegen könnten. Diese Schwierigkeit mag an der Doppelrolle liegen, die das P^{5+} -Ion als Zentralkation spielt. Im Sinne der Definition gehören die Phosphate zu den anisodesmischen Gittertypen (20). Die enge kristallstrukturelle Verwandtschaft zu den Silikaten jedoch offenbart eine deutliche mesodesmische Tendenz. Tatsächlich liegen Verknüpfungen von PO_4 -Tetraedern vor, wie z. B. im $\text{Mg}_2[\text{P}_2\text{O}_7]$.

Einleitend sind demnach die beiden Fragen zu klären: Wie werden 1. die [4]-Koordination und 2. die Doppelrolle des PO_4 -Tetraeders als anisodesmischer und mesodesmischer Typus kristallchemisch verständlich?

Wir werden versuchen, die erste Frage zunächst auf energetischem Wege zu lösen. Tatsächlich führt schon eine einfache Betrachtung zu dem Verständnis, daß PO_4 -Komplexe wahrscheinlich sind (nach KOSSEL, vgl. (1) und (72)). Q sei die Energie, die frei wird, wenn das Komplexion AX_n aus einem Molekül (AX_m) und einem oder mehreren einfachen Ionen (X^{r-}) gebildet wird. Ist ferner E_M die Energie, die der Bildung eines Moleküls aus seinen Ionen entspricht, und E_K die Energie, die bei der Bildung des Komplexes aus den konstituierenden Ionen frei wird, dann gilt die Beziehung: $Q = E_K - E_M$. Rein ionogene Bindung vorausgesetzt, können die E_K und E_M in einfacher Weise berechnet werden, wobei nur COULOMB'sche Anziehung und Abstoßung berücksichtigt zu werden braucht. Wird Q ein Minimum für einen Komplex AX_n , so ist dieser als wahrscheinlichster zu er-

warten. Führt man die Rechnung für zentrale A-Ionen mit den Ladungen 1, 2, 3, 4, 5, 6 und 7 und für einwertige und zweiwertige X-Ionen aus, so ergibt sich für die zu erwartenden Koordinationen folgende Tabelle:

Ladungen des zentralen A-Ions	1	2	3	4	5	6	7
KZ für einwert. X	2	4	5	6	8	8	8
KZ für zweiwert. X	1	2	3	4	4	5	6

NIGGLI (72) hat diese Betrachtungsweise noch weiter vertieft: Sei A der elektropositive, X der elektronegative Partner eines binären Komplexes mit den entsprechenden Wertigkeiten w_A und w_X , so nennt NIGGLI den Ausdruck w_A/w_X die Bindungszahl. Bei heteropolarer Bindung hat diese Größe die Bedeutung, daß im Mittel ein A-Ion w_A/w_X X-Ionen direkt zu binden vermag. Betrachten wir wieder die Inselradikale AX_r , und es sei die Bindungszahl für sie $w_A/w_X = m$, die Koordinationszahl n , so ist in Bruchteilen der Wertigkeit des Liganden jeder Ligand zu m/n abgesättigt. Nun wird die Annahme postuliert, daß einkernigen Komplexionen normalerweise nur dann eine größere Beständigkeit zukommen kann, wenn die Liganden mindestens halb an das Zentralion gebunden sind, d. h. es muß sein $n/m \geq \frac{1}{2}$. Demnach ist $n = 2m$ die normalerweise zu erwartende maximale KZ für stabile einkernige Radikale. Damit ergibt sich folgende Tabelle:

Wertigkeit des Zentralions	1	2	3	4	5	6	7	8
Bindungszahl b. einwert. X	1	2	3	4	5	6	7	8
maximal zu erwart. KZ	2	4	6	8	10	12	14	16
Bindungszahl b. zweiwert. X	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{3}{2}$	2	$\frac{5}{2}$	3	$\frac{7}{2}$	4
maximal zu erwartende KZ	1	2	3	4	5	6	7	8

Man erkennt sofort, daß beide Tabellen beträchtliche Widersprüche zur Erfahrung ergeben. So ist z. B. nach der ersten Tabelle für 6wertige Kationen [5]-Koordination zu erwarten, während dies etwa für S^{6+} , Cr^{6+} usw. nicht zutrifft. Diese Ausnahmen können auf zwei Gründe zurückgeführt werden: Bei der Rechnung ist die Voraussetzung benutzt worden, daß sich die Moleküle durch Vereinigung freier Ionen bilden. In Lösungen müßte die Hydratationsenergie berücksichtigt werden. Dadurch wird offenbar das Energieminimum nach Komplexen mit kleinerer Ionenzahl verschoben, d. h. die KZ nimmt kleinere Werte an.

Der zweite Grund ist in der Raumbeanspruchung gegeben: Der Bereich einer KZ wird bekanntlich durch das Radienverhältnis begrenzt. Deswegen treten statt der Komplexe NO_4^{3-} CO_4^{4-} SO_5^{4-} tatsächlich folgende auf NO_3^{3-} CO_3^{2-} SO_4^{2-} .

Dagegen verhalten sich SiO_4^{4-} und PO_4^{3-} durchaus, wie sich auf Grund der 1. Tabelle erwarten läßt.

Die geometrische Existenzbedingung der [4]-Koordination lautet: $0,225 \leq r_A/r_X \leq 0,414$ für tetraedrische und $0,414 \leq r_A/r_X \leq 0,732$ für quadratische Konfiguration. Letztere wollen wir aus unserer Betrachtung ausschließen. Folgende Tabelle gibt Ionenradien und Radienquotienten (be-

zogen auf O^{2-}) für eine Reihe von Kationen A, die kristallchemisch als Kerne von $[AX_4]$ -Tetraedern auftreten können (Radien nach PAULING (75a)).

A	r_A in Å	r_A/r_O	A	r_A in Å	r_A/r_O
Be^{2+}	0,31	0,222	S^{6+}	0,29	0,207
Al^{3+}	0,50	0,357	Se^{6+}	0,42	0,300
Si^{4+}	0,41	0,292	Cr^{6+}	0,52	0,372
Ge^{4+}	0,53	0,378	Mo^{6+}	0,62	0,443
Ir^{4+}	0,66	0,472	Cl^{7+}	0,26	0,186
Os^{4+}	0,67	0,478	Br^{7+}	0,39	0,278
W^{4+}	0,68	0,486	I^{7+}	0,50	0,358
P^{5+}	0,34	0,243	Mn^{7+}	0,46	0,328
As^{5+}	0,47	0,336			
V^{5+}	0,59	0,422			

Aus der Tabelle ergibt sich eindeutig, daß für P tetraedrische Koordination zu erwarten ist. Lediglich liegt das Vanadium mit seinem Quotienten bereits im Übergangsbereich, immerhin noch so nahe der geometrischen Grenze, daß seine Zugehörigkeit zum Tetraedertypus verständlich bleibt. Neben Ge und Si fallen die übrigen vierwertigen Kationen heraus, insbesondere sollte bei ihnen keine tetraedrische Koordination zu erwarten sein. Sie zeigen daneben auch keinerlei Tendenz zur mesodesmischen Vernetzung, so daß eine vom heteropolaren Typus stark abweichende Bindung anzunehmen ist. Hier erklärt also schon der beträchtliche Größenunterschied zum Si^{4+} -Ion das völlig andersartige Verhalten. Dagegen zeigen einerseits das Al^{3+} , andererseits das P^{4+} usw. sowohl hinsichtlich der absoluten als auch relativen Dimensionen eine weitgehende Verwandtschaft zum Si^{4+} . Offenbar spielt, wenn wir von der Gruppe Ir—W absehen, auch die elektrostatische Ladung eine Rolle. Tatsächlich können wir annehmen, daß die Bindungsverhältnisse weitgehend verwandt sind, wogegen zum W^{4+} oder auch zum S^{6+} bemerkenswertere Unterschiede vorliegen. Auch die Elektronenstrukturen der entsprechenden Atome, die auf verwandtschaftliche Tendenzen im homöopolaren Bindungsanteil hinweisen können, deuten die erwähnten Beziehungen an. Wenn wir nur die Valenzelektronen betrachten, so haben wir für Si das Schema $3s^2 3p^2$, dem das Schema für Ge mit $4s^2 4p^2$ entspricht. Aluminium mit $3s^2 3p^1$, Phosphor mit $3s^2 3p^3$ und Arsen $4s^2 4p^3$ zeigen gleichartige Konfigurationen. Dagegen fallen Wolfram mit $5d^4 6s^2$, Osmium mit $5d^6 6s^2$ und Molybdän mit $4d^5 5s^1$ heraus. Widerspruchsvoll bleibt in diesem Zusammenhange vielleicht nur das Vanadium, das eine äußere Elektronenkonfiguration mit dem Schema $3d^3 4s^2$ besitzt.

Wenn wir nach dem Vorbild von PAULING (75a) die Partikelabstände für die wichtigsten tetraedrischen Gruppen zusammen betrachten, so wird das oben Gesagte noch klarer:

	W—O in WO_4^{4-}	Si—O in SiO_4^{4-}	P—O in PO_4^{3-}	S—O in SO_4^{2-}	Cl—O in ClO_4^-
$r_A + r_O$ in Å	2,08	1,81	1,74	1,69	1,65
beob. d. in Å	1,73	1,60	1,55	1,51	(1,48)
Δ	0,35	0,21	0,19	0,18	0,17

Wesentlich ist hier wiederum, daß SiO_4 und PO_4 unmittelbar nebeneinander stehen. Deutlich weicht dagegen WO_4 ab, während wir zwischen PO_4 , SO_4 und ClO_4 offenbar einen mehr allmählichen Übergang vorfinden. Wir verstehen aus diesem Verhalten ohne weiteres die enge kristallchemische Beziehung zwischen Phosphaten und Sulfaten.

Daß andererseits bei SO_4 keine mesodesmische Tendenz zu erwarten ist, ergibt sich aus den Werten für die elektrostatische Bindungsstärke $p = \frac{z}{n}$ in folgender Tabelle:

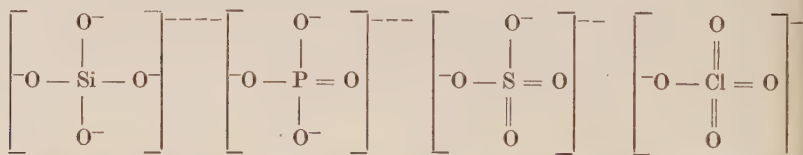
AX_4	BeO_4	AlO_4	SiO_4	PO_4	SO_4	ClO_4
$p = \frac{z}{n}$	0,50	0,75	1	1,25	1,50	1,75

Auch aus dieser Tabelle ergibt sich sehr gut der Zusammenhang zwischen $\text{Al} - \text{Si} - \text{P}$!

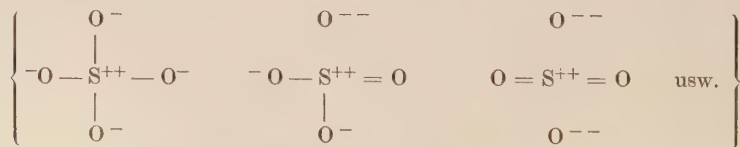
Die Verkürzung der Atomabstände gegen die berechneten Radiensummen weist nach PAULING (75a) auf Anteile einer kovalenten Doppelbindung hin. Danach können bei Berücksichtigung von Doppelbindungen folgende Strukturformeln aufgestellt werden:



Jede dieser Doppelbindungen soll einer Resonanz zwischen den drei Strukturen $\text{A}::\ddot{\text{O}}:$, $\text{A}^+:\ddot{\text{O}}:^-$ und $\text{A}^{++}\text{O}^{--}$ entsprechen. Allerdings beinhalten die angegebenen Strukturformeln nicht die konventionellen Wertigkeiten der Zentralatome. So ist z. B. das Chloratom nicht als siebenwertig angesetzt. Um auf die Konvention Rücksicht zu nehmen, schlägt PAULING folgende Formulierungen vor:



Dabei könnten die entsprechenden Resonanzstrukturen in Klammern angefügt werden, falls eine präzisere Beschreibung der Gruppierungen notwendig erscheint, z. B.:



Im allgemeinen wird ein derartiger Komplex Struktur und Dimensionen auch in verschiedenen Kristallgittern beibehalten, da die Bindungs-

kräfte innerhalb eines Komplexes gewöhnlich stabiler sind als zwischen Komplex und umgebendem Kation, zumal wenn diese geringe Ladungen aufweisen. PAULING weist in diesem Zusammenhange auf eine bemerkenswerte Ausnahme hin. Im Ag_3PO_4 -Gitter beträgt der P—O-Abstand $1,61 \pm 0,03 \text{ \AA}$ im Gegensatz zu $1,55 \text{ \AA}$ in anderen Phosphaten (HELMHOLTZ, L.: J. Chem. Phys. 4. 1936. 316). Man kann sich diese Erscheinung etwa folgendermaßen erklären: Im Ag_3PO_4 ist jedes Sauerstoffatom tetraedrisch von einem P- und 3 Ag-Atomen umgeben. Die Bindungen der Silberatome weisen kovalente Tendenzen auf. Da das Sauerstoffatom nur 4 kovalente Bindungen herstellen kann, muß der kovalente Charakter der Ag—O-Bindungen z.T. den Doppelbindungscharakter der P—O-Bindung verhindern. Konsequenterweise führt dies zu einer Ausweitung des PO_4 -Komplexes.

A. Anisodermische Analogien

Krokoit-Typus

VON GLISZCZYNSKI (23) hat die Isotypiebeziehung zwischen Krokoit, Monazit und Xenotim röntgenographisch genauer untersucht. Er kommt zu dem Ergebnis, daß eine weit größere kristallographische Verwandtschaft zwischen Xenotim und Monazit als zwischen Xenotim (oder auch Monazit) und Krokoit anzunehmen ist. Nach VON GLISZCZYNSKI kann vermutet werden, daß gewisse Monazite magmatischen Ursprungs zur Zeit ihrer Bildung eine deformierte Xenotimstruktur besitzen, die erst allmählich in die eigentliche Krokoitstruktur übergeht. Dagegen weisen die Turnerite von vornherein Krokoitstruktur auf. Die Beziehungen der Strukturen ergeben sich auf Grund folgender Zusammenstellung, wobei die Zirkonstruktur noch miterwähnt sei:

	a_0	b_0	c_0	β	Rgr.
Zirkon Zr SiO_4	6,58	(6,58)	5,93		$D_{4h}^{19} - I 4/\text{amd}$
Ca CrO_4	—	—	—		Zirkonstruktur
Xenotim Y PO_4	6,88	(6,88)	6,03		$D_{4h}^{19} - I 4/\text{amd}$
Turnerit Ce PO_4	6,782	6,993	6,455	$103^\circ 40'$	$C_{2h}^5 - P 2_1/c$
Monazit Ce PO_4	6,78	6,99	6,45	104°	$C_{2h}^5 - P 2_1/n$
Bi PO_4	6,74	6,95	6,41	104°	$C_{2h}^5 - P 2_1/n$
Krokoit Pb CrO_4	7,108	7,410	6,771	$102^\circ 33'$	$C_{2h}^5 - P 2_1/n$

Bei geeigneter Kombination der Formelschreibweisen von MACHATSKHI (60) und STRUNZ (95) erhalten wir für Zirkon den Formeltypus $\text{X}^{[8]}[\text{Z O}_4]$ und für den Krokoittypus $\text{X}^{[10]}[\text{Z O}_4]$. Bei kleinerem Radius für das X-Ion wird der Zirkontypus, bei größerem Radius der Krokoittypus gefunden.

Nach ZEMANN (113) besteht Isotypie zwischen Monazit und BiPO_4 . Die Gitterkonstanten sind für das Wismutphosphat etwas kleiner anzusetzen, wobei allerdings die maximale Abweichung 1 % kaum überschreiten

dürfte. Auch die Parameter für BiPO_4 sind ähnlich wie beim Monazit. Die Bi-Atome sind im BiPO_4 von 10 Sauerstoffatomen unregelmäßig umgeben. Die Bi—O-Abstände liegen zwischen 2,40 und 2,98 Å. Die Phosphoratome sind fast regelmäßig von 4 Sauerstoffatomen in Abständen zwischen 1,48 und 1,51 Å umgeben. Nach MOONEY (71) hat die tetragonale Modifikation von BiAsO_4 Scheelit-Struktur mit [8]-Koordination um Bi.

Palmierit-Typus

Formeltyp: $\text{X}_3[\text{zO}_4]_2$.

Nach STRUNZ (93) sind Whitlockit und Palmierit isotyp, nicht isomorph. Folgende Zusammenstellung der Gitterdaten dürfte diese Beziehung belegen:

Palmierit $\text{PbK}_2[\text{SO}_4]_2$	Whitlockit $\text{Ca}_3[\text{PO}_4]_2$
$a_0 = 5,48$	$10,32 = 2 \times 5,16$
$c_0 = 20,61$	$36,9 = 2 \times 18,45$
$c_0/a_0 = 3,761$	3,576
$Z = 3$	$Z = 24 (!)$
$\alpha_{\text{rh}} = 7,56$	$13,65 = 2 \times 6,825$
$= 42^\circ 28'$	$44^\circ 06'$
$D_{3d} (?)$	$D_{3d}^6 - R \bar{3}c (?)$

Die Daten für $\text{PbK}_2[\text{SO}_4]_2$ sind an synthetischem Material gewonnen worden. FRONDEL (21), der Whitlockit röntgenographisch untersucht hat, hat darauf hingewiesen, daß strukturell keine Verwandtschaft zum Apatit vorliegt. Immerhin liegt eine gewisse Ähnlichkeit in den Gitterdimensionen vor:

	Whitlockit	Fluorapatit
Raumgruppe	$R \bar{3}c$	$C 6_3/m$
a_0 (hex. Koord.)	10,32	9,37
c_0	36,9	6,88 (36,9/6)

Alunit-Typus

Die Kristallarten sind ausgesprochen pseudokubisch. Als Formeltypus kann folgender angegeben werden:



Nach GOSSNER (24) kann wegen des Ersatzes von SO_4 durch $\text{PO}_3(\text{OH})$ beim Hamilitgitter die Raumgruppe D_{3d}^5 nicht mehr vorliegen, sondern nur eine Raumgruppe ohne Symmetriezentrum. Als möglich wird C_{3v}^5 als Untergruppe von D_{3d}^5 angegeben. Wegen des pyroelektrischen Verhaltens folgert HENDRICKS (32) auch für Alunit die Raumgruppe $C_{3v}^5 - R 3m$. Nach LEMMON (52) können im einzelnen drei Reihen unterschieden werden:

Mineralname	W(X)	Y	z	a ₀	c ₀	$\frac{1}{2} c_0/a_0$	c/a	a
Alunit	K	Al	S	6,96	17,35	1,246	1,252	89° 10
Natrojarosit	Na	Fe	S	7,18	16,30	1,135	1,104	93 50
Jarosit	K	Fe	S	7,20	17,00	1,181	1,249	89 15
Ammoniojarosit	NH ₄	Fe	S	7,20	17,00	1,181	—	91 25
Argentojarosit	Ag	Fe	S	7,22	16,40	1,136	1,106	93 42
Plumbojarosit	Pb	Fe	S	7,16	16,90	1,180	—	—
synthetisch	H ₂ O	Fe	S	7,16	16,90	1,180	—	—
Beudantitreihe								
Woodhouseit	Ca	Al	SP	6,96	16,27	1,169	—	—
Svanbergit	Sr	Al	SP	6,96	16,8	1,207	—	—
Hinsdalit	Pb	Al	SP	—	—	—	1,2677	89 40
Corkit	Pb	Fe	SP	—	—	—	1,1842	91 16
Beudantit	Pb	Fe	SAs	—	—	—	1,1842	91 16
Hamilitreihe								
Pseudowavellit	Ca	Al(H)	P	—	—	—	—	—
Deltait	Ca	Al(H)	P	6,98	16,10	1,154	—	—
Hamilit	Sr	Al(H)	P	6,82	—	—	1,1847	88 43
Gorceixit	Ba	Al(H)	P	—	—	—	—	—
Dussertit	Ba	Fe(H)	As	—	—	—	—	—
Plumbogummit	Pb	Al(H)	P	—	—	—	—	—
Florencit	Ce	Al	P	—	—	—	1,1901	88 56
Stiepelmannit	Ce, Y, Yb	Al	P	6,75	16,52	1,224	1,272	88 32

Nach LARSEN (51) zeigen Pulveraufnahmen von Pseudowavellit und Deltait sehr ähnliche Gitterdimensionen. Unterschiede wurden lediglich in der chemischen Zusammensetzung der beiden Minerale gefunden. Deswegen vermutet LARSEN, daß beide Kristallarten eine isomorphe Mischkristallreihe bilden, wobei Ca gegen Al mit OH auszutauschen ist. Nach STRUNZ (95) stehen Alunit- und Beudantitreihe im gleichen Symmetrieverhältnis wie Kalkspat und Aragonit. Demnach handelt es sich bei den Kristallarten der Beudantitreihe um „Doppelsalze“ (nicht um Mischkristalle!). Zwischen der Alunit- und Hamilitreihe besteht nach STRUNZ (95) das Verhältnis der Homöotypie.

Gipstypus

Formeltypus: $X^{[8]}[zO_4] \cdot 2 H_2O$. Nach STRUNZ (92) sind Weinschenkit und Gips isotyp. Bei der folgenden Zusammenstellung ist die veränderte Aufstellung von Gips zu beachten. Bei der gewöhnlichen Aufstellung ist die Elementarzelle allseits flächenzentriert. Nach der Transformation $[101] \rightarrow a_{\text{neu}}$ und $[001] \rightarrow c_{\text{neu}}$ erhält man eine einfachere basiszentrierte Zelle (a_0' b_0' c_0' β'). Außerdem wird $Z = 4$ statt $Z = 8$.

Gips
 $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$
 $a_0' = 6,51$
 $b_0' = 15,15$
 $c_0' = 6,28$

Weinschenkit
 $(Y, Er)PO_4 \cdot 2 H_2O$
 $a_0 = 6,48$
 $b_0 = 15,12$
 $c_0 = 6,28$

Gips	Weinschenkit
$a_o' : b_o' : c_o' = 0,430 : 1 : 0,415$	$a_o : b_o : c_o = 0,429 : 1 : 0,415$
$\beta' = 127^\circ 24'$	$\beta = 129^\circ 24'$
$C_{2h}^6 - A \ 2/a$	$C_{2h}^6 - A \ 2/a \ (?)$
$Z = 4$	$Z = 4$

Ferner besteht Isotypie zwischen Gips und Brushit bzw. Pharmakolith bzw. Ardealit. Dabei tritt an Stelle des Calciums CaH in das Gitter ein. Die Beziehung zwischen Gips, Brushit und Ardealit wurde von HALLA (30) erkannt. Den Hinweis auf die Verwandtschaft zwischen Gips und Pharmakolith verdanken wir GOSSNER (24). Ardealit ist als „Doppelsalz“, nicht als Mischkristall aufzufassen.

Gips	Brushit	Pharmakolith	Ardealit
$Ca[SO_4] \cdot 2 H_2O$	$CaH[PO_4] \cdot 2 H_2O$	$CaH[AsO_4] \cdot 2 H_2O$	$Ca_2H[PO_4SO_4] \cdot 4 H_2O$
$a_o = 10,47$	10,47	10,97	10,47
$b_o = 15,15$	15,15	15,40	14,64
$c_o = 6,28$	6,28	6,29	6,28
$a_o : b_o : c_o = 0,691 : 1 : 0,415$	ebenso	0,712 : 1 : 0,409	0,715 : 1 : 0,429
$\beta = 98^\circ 58'$	95 15	96 36	97°
$Z = 8$	8	8	4

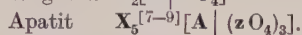
B. Übergangsgruppe und Isomorphie

Eine Reihe von Phosphaten mit der Tendenz zur Bildung anisodesmischer Inselstrukturen weisen eine ausgesprochene Neigung zu Isomorphismen auf, wobei P insbesondere durch Si und/oder S diadoch vertreten wird. Solche Beziehungen scheinen offenbar dort besonders ausgeprägt zu sein, wo Strukturen mit intermediärem Charakter (zwischen anisodesmisch und mesodesmisch stehend) aufgebaut werden. Hierher gehören zunächst einmal Alkali—Erdkali-Phosphate vom Formeltypus $X_2[zO_4]$ bzw. $W_2[zO_4]$. Nach KLEMENT und STECKENREITER (45) kommt die Verbindung $NaCa[PO_4]$ in zwei Modifikationen vor, wobei die β -(Tief-)Modifikation rhombisch, die α -(Hoch-)Modifikation hexagonal kristallisiert. KLEMENT und STECKENREITER haben bei diesem Phosphat die Ersatzmöglichkeit Ca—Sr, Ba und P—Si, S untersucht. Dabei zeigte es sich, daß unter Beibehaltung der Struktur von $NaCa[PO_4]$ leicht P durch Si + S ersetzt werden kann. Bevorzugt bildet sich bei diesen Mischverbindungen die Hochtemperaturform. Folgende Mischungen wurden dargestellt: $NaCa[PO_4]$, $NaCa_5[Si_2PO_{12}]$, $Na_4Ca_2[P_2SO_{12}]$, $Na_2Ca_4[SiP_2O_{12}]$, $Na_3Ca_3[SiPSO_{12}]$, $Na_5Ca[PS_2O_{12}]$.

Im K—Ca-Phosphat ist nach KLEMENT und STECKENREITER der Ersatz des P durch Si + S nicht in allen Fällen ohne Strukturänderung durchführbar.

Mineralogisch von Bedeutung sind zwei Phosphatgruppen, die weitgehende Diadochie in der angegebenen Richtung zu erkennen geben. Es handelt sich um die Wagnerit- und Apatitgruppe. Als bemerkenswert ist hervorzuheben, daß in beiden Fällen die Phosphate und deren Strukturen zuerst bekannt waren und erst später die entsprechenden (P, Si, S)-Misch-

krystalle auf synthetischem Wege gefunden wurden. Die Zusammensetzung der beiden Gruppen kann kristallchemisch wie folgt formuliert werden:



In Erweiterung der MACHATSCHKI'schen Symbolik steht hier für F, Cl, OH, O, CO₃ usw. **A**.

KLEMENT und ZUREDA (46) geben als Grenze des Kationenradius für das Auftreten der Wagnerit- bzw. Apatitstruktur 1.0 Å an. Für $r_X > 1.0 \text{ Å}$ findet sich der Apatittypus (z. B. Cd, Ca, Sr, Pb, Ba), dagegen für $r_Y < 1.0 \text{ Å}$ der Wagnerittypus (z. B. Mn, Cu, Zn, Mg). Mit Wagnerit isomorph sind Triplit, Triploidit und Sarkinit (Mn₂[OH|AsO₄]). KLEMENT und GEMBRUCH (44) haben die zu Wagnerit isomorphen Mischkristalle LiMg₃[F₂|PSO₈] und NaMg₃[F₂|PSO₈] gefunden.

Noch wesentlich umfangreicher sind die Isomorphiebeziehungen innerhalb der Apatitgruppe. Nach MCCONELL (64) bestehen folgende Substitutionsmöglichkeiten: **X** = Ca, Mg, Mn, Sr, K, Na und C (!); **z** = P, As, V, Si, S und C (!) und schließlich **A** = F, Cl, OH, O (nicht aber CO₃!). Nach zahlreichen Untersuchungen, insbesondere von MCCONELL und Mitarbeitern (63—68) und KLEMENT und Mitarbeitern (40—43) sind Mischkristalle mit weitgehend diadocher Vertretung von P durch Si+S möglich. Als Endglied der (P, Si, S)-Mischkristallreihe kann der von MCCONELL (63) zuerst untersuchte Ellestadit Ca₁₀[F₂| (SiSO₈)₃] aufgefaßt werden. Zwischenglieder im (P, Si, S)-Mischbereich sind Wilkeit Ca₅[(F, O) | (PO₄, SiO₄, SO₄)₃] und Britholith (Na, Ce, Ca)₅[(F, OH) | (SiO₄, PO₄)₃]. Die Isomorphie des letztgenannten Minerals zu Apatit wurde von MACHATSCHKI und HÄGELE (29) röntgenographisch nachgewiesen. Der Ersatz von P⁵⁺ durch Si⁴⁺ und der von Ca²⁺ durch Ce³⁺ bedingt eine leichte Aufweitung des Gitters gegenüber Apatit. In folgender Tabelle sind natürliche und synthetische Glieder der Apatitreihe mit den entsprechenden Gitterdaten zusammengestellt:

Mineralname	X	A	z	a ₀	c ₀	c ₀ /a ₀
Apatit	Ca	F, Cl, OH	P	9,36	6,88	0,732
synth.	Ca	F	SiP ₄ S	9,45	6,96	0,736
synth.	Ca	OH	SiP ₄ S	9,44	6,96	0,737
Wilkeit	Ca	F, O	Si, P, S	9,48	6,91	0,729
Ellestadit	Ca	F	Si, S	9,54	6,99	0,732
Hydroellestadit	Ca	OH	Si, S	9,54	6,99	0,732
Britholith	Na, Ce, Ca	F, OH	Si, P	9,61	7,02	0,730
Francolith	Ca	F, OH O	P, C	9,34	6,89	0,738
synth.	Na ₃ Ca ₂	F	S	9,49	6,87	0,724
synth.	NaCa ₄	F	P ₂ S	9,52	6,90	0,725
Svabit	Ca	F	As	—	—	(0,714) ¹
Pyromorphit	Pb	Cl	P	9,95	7,32	0,736
Mimetesit	Pb	Cl	As	10,36	7,52	0,726
Vanadinit	Pb	Cl	V	10,47	7,43	0,710

¹ morphologisch

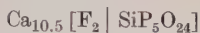
Nach STRUNZ (Naturwiss. 30. 1942. 65) stellt das Mineral Steenstrupin ein Silikat vom Formeltypus Apatit dar, bei dem ein Anteil von 0—20 % Si durch P vertreten sein kann. Nach Mitteilungen von MACHATSCHKI (62) jedoch ist Steenstrupin nicht mit Apatit verwandt, und seine Struktur ist unbekannt.

Heftig erörtert wurde die Frage der Karbonatapatite (3, 5—7, 65—68). Neuerdings hat TH. GEIGER (22) eine wesentliche Untersuchung zu diesem Problem veröffentlicht. Aus den GEIGER'schen Resultaten ist zu entnehmen, daß letzten Endes immer noch nichts Sicheres über die Konstitution der Karbonatapatite gesagt werden kann. Insbesondere wird darauf hingewiesen, daß die Existenz der eigentlichen Karbonatapatite im Sinne von MCCONNELL und GRUNER (68) keineswegs als gesichert angenommen werden darf. Im Gegenteil sprechen verschiedene experimentelle Befunde gegen einen gittermäßigen Einbau des Kohlenstoffs, und gewisse Eigenschaften der Karbonatapatite weisen auf die Einlagerung von submikroskopischen Calciteilchen in Fluor- und Hydroxylapatiten hin. Vor allem aber ist nach GEIGER die Möglichkeit der anomalen Mischkristallbildung zwischen Apatit und CaCO_3 in Betracht zu ziehen, d. h. es würde gegebenenfalls eine gesetzmäßige Einlagerung einer CaCO_3 -Modifikation in Apatit bei verschiedenen Dispersitätsgraden vorliegen. Im folgenden geben wir die GEIGER'sche Übersicht über den Stand des Problems wieder:

	Karbonat-F-Apatit	Karbonat-OH-Apatit
Eher für einen Einbau von C ins Apatitgitter sprechen:	Sehr geringe Unterschiede zwischen den Pulverdiagrammen Veränderung des Karb. Apatitdiagr. in dasj. von F-Apatit beim Erhitzen	keine Anhaltspunkte
Eigenschaften, die keine Entscheidung zulassen:	Erniedrigung der Licht- und Erhöhung der Doppelbrechung gegenüber F- und OH-Apatit. Dichterniedrigung gegenüber F-Apatit. Chemische Zusammensetzung	
Eher für eine Einlagerung von CaCO_3 im Apatit sprechen:	Sehr große Ähnlichkeit zwischen den Pulverdiagr. von F- und Karb.-F-Apatit Bildung von freiem CaO bei der thermischen Behandlung unter gleichzeitigem CO_2 -Verlust	Identität der Pulverdiagr. von OH- und Karb.-OH-Apatit

DIHN und KLEMENT (19) kamen bei ihren Apatituntersuchungen auch zu solchen Typen, bei denen die Zusammensetzung nicht mehr der Idealformel $\text{X}_5[\text{A} | (\text{zO}_4)_3]$ entspricht. Diese Tatsache überrascht nicht, wenn man bedenkt, daß das Apatitgitter doch offenbar sehr stabil ist. Insbesondere

können in diesem Gitter Leerstellen auftreten oder auch überschüssige Ionen auf Zwischengitterplätzen vagabundieren. Folgende Mischungen mit Ca-Überschuß bzw. Ca-Mangel wurden hinsichtlich der Möglichkeiten des Aufbaus eines Apatitgitters untersucht:



Die synthetisch gewonnenen Produkte kristallisieren hexagonal und ihre Pulverdiagramme entsprechen durchaus dem des Apatits.

In diesem Zusammenhange ist vielleicht erwähnenswert, daß nach PECORA und FAHEY (77) beim Lazulith-Skorzalith $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{Al}_2[\text{OH} \mid \text{PO}_4]$ offenbar keine (Si, P)-Mischkristalle vorliegen. Der beobachtete SiO_2 -Gehalt wird auf Verunreinigungen zurückgeführt.

Das System $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$. Im Zusammenhang mit der Mischkristallbildung mit Diadochie von P/Si erscheint es wichtig, wenigstens kurz auf das System $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ einzugehen, das vor allem von TRÖMEL (47, 101—103) und BREDIG (8—10) intensiv untersucht worden ist. Nach BREDIG (9) existieren in dem genannten System wenigstens 3 Kristallphasen, von denen keine in den binären Systemen $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ oder $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ oder gar $\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ bekannt waren. Diese sind: $5\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$ (Silicocarnotit), $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$ und $7\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{SiO}_2$. BREDIG konnte plausibel dartun, daß die letztgenannte Kristallphase sehr wahrscheinlich nicht eine ternäre Verbindung, sondern eine feste Lösung von $\text{Ca}_3[\text{PO}_4]_2$ in Ca_2SiO_4 darstellt. Das Calciumorthosilikat selbst besitzt eine einfache hexagonale Kristallstruktur, die dem Typus der Hochtemperaturformen der Alkalimetallsulfate entspricht. Nach SCHLEEDE (81) besitzen $\text{Ca}_{27}(\text{SiO}_4)_{12}(\text{PO}_4)_2$ und $\text{Ca}_{23}\text{K}_2(\text{SiO}_4)_{12}$ eine mit $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ übereinstimmende Struktur. Nach TRÖMEL und Mitarbeitern (103) scheint ganz allgemein zu gelten, daß sich das Orthosilikat $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ mit Oxyden wie SiO_2 , FeO , MnO usw. im flüssigen Zustand nur beschränkt mischt. Das ist deswegen besonders bemerkenswert, weil die α -Modifikation von $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ bis zu 5% SiO_2 unter Bildung recht stabiler Mischkristalle aufnehmen kann. Weiterhin bilden sich aus Schmelzen, die aus Calciumorthophosphat und Calciumorthosilikat zusammengesetzt sind, in weitem Umfange Mischkristalle.

C. Mesodesmische Analogien

Olivin-Typus

Formeltyp: $\text{Y}_2^{[6]}[\text{zO}_4]$.

Als erstes Phosphat mit Olivinstruktur wurde von ZAMBONINI und MALOSI (112) der Lithiophililit $\text{Li}(\text{Mn}, \text{Fe})[\text{PO}_4]$ untersucht. Dann folgte die Arbeit von ZAMBONINI und LAVES (111) über das Lithiumorthophosphat Li_3PO_4 . Anschließend berichteten GOSSNER und STRUNZ (27) über den Triphylin $\text{Li}(\text{Fe}, \text{Mn})\text{PO}_4$. Zur Triphylingruppe gehört außerdem der Natrophilit $\text{Na}(\text{Mn}, \text{Fe})\text{PO}_4$. THILO (99) hat aus Mischungen von $\text{YNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und Li_2CO_3 durch Erhitzen auf 800°C eine Reihe von Verbindungen der Zusammensetzung YLiPO_4 synthetisch hergestellt. Dabei zeigte sich, daß

die Ni-, Mg- und Co-Verbindung völlig dem Olivin entspricht. Die Zn-Verbindung zeigt nach THILO ein ähnliches Diagramm. Mn- und Cu-Verbindung entsprechen dem Lithiophililit, während die Cd-Verbindung zwischen Triphylin und Monticellit liegt. Schließlich entspricht das $\text{CaLi}[\text{PO}_4]$ dem Monticellit.

In folgender Zusammenstellung sei die besprochene Isotypiebeziehung an Hand der Gitterdaten erläutert:

	a_0	b_0	c_0	$a : b : c$
Olivin (Mg, Fe) ₂ [SiO ₄]	6,00	4,77	10,26	1,256 : 1 : 2,151
Triphylin Li(Fe, Mn)[PO ₄]	6,00	4,67	10,34	1,285 : 1 : 2,214
Lithiophililit Li(Mn, Fe)[PO ₄]	—	—	—	1,290 : 1 : 2,211
Lithiumphosphat Li ₃ [PO ₄]	6,07	4,86	10,26	1,249 : 1 : 2,111
Natrophilit Na(Mn, Fe)[PO ₄]	6,32	4,97	10,52	1,272 : 1 : 2,177

Es ist auffallend, daß das Li_3PO_4 ein Y-Kation mehr hat als der Olivin. Auf Grund des strukturellen Aufbaus des Olivins kann man sich die Beziehung einfach klarmachen: Im Olivin bilden bekanntlich die Sauerstoffionen eine schwach deformierte hexagonal dichteste Kugelpackung. Die Tetraederlücken werden z. T. von Si-Ionen, die Oktaederlücken z. T. von den (Mg, Fe)-Ionen besetzt. Aus rein geometrischen Gründen ist stets die Anzahl der oktaedrischen Koordinationszentren einer dichtesten Kugelpackung gleich der Anzahl der vorhandenen Kugeln (in diesem Falle also der Anzahl der Sauerstoffionen). Olivin besitzt sonach pro Formeleinheit des Olivins vier Oktaederlücken, von denen jeweils zwei von den Kationen besetzt und zwei unbesetzt sind. Es ist also ohne stärkere Deformation der Sauerstoffpackung möglich, in den oktaedrischen Lücken alle drei Li^+ -Ionen derart unterzubringen, daß in jeder Lücke höchstens ein Li^+ sitzt.

Andererseits sind nicht einmal die zwei Li-Ionen bzw. diadoche Kationen zum Aufbau einer Olivinstruktur notwendig. BJOERLING und WESTGREN (4) haben gezeigt, daß dem Triphylin unter Oxydation von Fe^{2+} und Mn^{2+} das Lithium ohne Änderung des Kristallgitters entzogen werden kann, und zwar bis zur Erreichung des Endproduktes Heterosit (Fe^{3+} , Mn^{3+}) PO_4 , das somit nunmehr die halbe Zahl Kationen zweiter Art enthält.

Zu dieser Gruppe Triphylin isomorpher, Olivin isotyper Phosphate gehören:

	a_0	b_0	c_0	$a : b : c$
Ferrisicklerit $\text{Li}_{<1}(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+})[\text{PO}_4]$	5,94	4,79	10,09	1,240 : 1 : 2,106
Sicklerit $\text{Li}_{<1}(\text{Mn}^{3+}, \text{Fe}^{2+})[\text{PO}_4]$	6,00	4,77	10,22	1,258 : 1 : 2,143
Heterosit (Fe^{3+} , Mn^{3+}) $[\text{PO}_4]$	5,82	4,76	9,68	1,223 : 1 : 2,034

Zwischen den Li-Mineralen mit Olivinstruktur, die hier erwähnt wurden, besteht praktisch vollständige Mischbarkeit. Sie sind also untereinander isomorph und zum Olivin isotyp.

U. W. sind Isotypiebeziehungen zur Phenakitgruppe bis jetzt noch nicht gefunden und mitgeteilt worden.

Auch zum Verständnis der Verwandtschaft zwischen Strengit, Skorodit und Norbergit (STRUNZ (Zs. Krist. **99**, 1938, 513)) ist die Möglichkeit des Ersatzes von 1 Fe durch 2 Li im Olivingitter von Bedeutung. Folgende Gegenüberstellung soll die strukturelle Beziehung verdeutlichen:

Strengit	Skorodit	Norbergit
$\text{Fe}[\text{PO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}[\text{AsO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Mg}_3[(\text{OH}, \text{F}) \text{SiO}_4]$
$a_0 = 10,06$	10,26	$c_0 = 10,20$
$b_0 = 9,85$	9,98	$2b_0 = 9,40$
$c_0 = 8,65$	8,88	$a_0 = 8,72$
$\text{D}_{2h}^{15} - \text{P cab}$	$\text{D}_{2h}^{15} - \text{P cab}$	$\text{D}_{2h}^{16} - \text{P men}$
$Z^s = 8$	$Z = 8$	$Z = 4$

Nach STRUNZ sind im Skorodit die H_2O und O in einer wenig deformierten, hexagonal dichtesten Kugelpackung (analog dem Norbergit) angeordnet. Im Norbergit sind die Oktaederlücken zur Hälfte, im Skorodit und Strengit dagegen nur zu $\frac{1}{3}$ von Kationen besetzt.

Andalusit-Typus

Formeltyp: $\text{Y}^{[5]}\text{Y}^{[6]}[\text{A} | \text{zO}_4]$, mit $\text{A} = \text{O}, \text{OH}$. Nach STRUNZ (88) besteht Isotypie zwischen Andalusit und Libethenit/Adamin (vgl. folgende Übersicht!).

Andalusit	Libethenit	Olivinit	Adamin
$\text{Al}_2[\text{O} \text{SiO}_4]$	$\text{Cu}_2[\text{OH} \text{PO}_4]$	$\text{Cu}_2[\text{OH} \text{AsO}_4]$	$\text{Zn}_2[\text{OH} \text{AsO}_4]$
$a_0 = 7,76$	8,43	8,62	8,31
$b_0 = 7,90$	8,08	8,20	8,51
$c_0 = 5,56$	5,90	5,94	6,06
$a_0 : b_0 : c_0 = 0,982 : 1 : 0,704$	$1,04 : 1 : 0,730$	$1,05 : 1 : 0,724$	$0,974 : 1 : 0,712$
$Z = 4$	4	4	4

Raumgruppe $\text{D}_{2h}^{12} - \text{P nnm}$.

Die Struktur des Olivinit wurde von HERITSCH (34, 35) bestimmt. Allerdings wird die Beziehung zur Andalusitstruktur erst erreicht, wenn man bei Libethenit und Olivinit gegenüber der ursprünglichen Aufstellung a_0 und b_0 vertauscht.

Nach RICHMOND (79) zeigt der Tarbuttite $\text{Zn}_2[\text{OH} | \text{PO}_4]$ kristallchemische Beziehungen zur Libethenitgruppe, die allerdings komplizierterer Art sind.

Granat-Typus.

Formeltyp: $\mathbf{X}_3^{[8]}\mathbf{Y}_2^{[6]}[\mathbf{zO}_4]_3$. Isotyp mit Granat sind nach BUBECK und MACHATSCHKI (14) Berzeliit, nach MCCONNELL (70) und nach THILO (100) die synthetischen Phosphate $\text{Na}_3\text{Al}_2[\text{PO}_4]_3$ und $\text{Ca}_2\text{NaMg}_2[\text{PO}_4]_3$. Die synthetischen Phosphate wurden durch Zusammenschmelzen bei etwa 500°C hergestellt. Die Verbindung $\text{Na}_3\text{Al}_2[\text{PO}_4]_3$ entspricht strukturell dem Kalk-Eisen-Tongranat (Grossular) und die Verbindung $\text{Ca}_2\text{NaMg}_2[\text{PO}_4]_3$ dem Kalk-Eisengranat (Andradit). Über die Beziehungen der hierher gehörenden Minerale gibt folgende Übersicht Auskunft:

Grossular	Andradit	Griphit
$\text{Ca}_3(\text{Al, Fe})_2[\text{SiO}_4]_3$	$\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$	$(\text{Na, Al, Ca, Fe})_3\text{Mn}_2[(\text{OH})_2 (\text{PO}_4)_{2,5}]$
$a_0 = 11,83\text{—}11,91$	12,02	12,26
Mg-Berzeliit		
Mn-Berzeliit		
$(\text{Ca}_2\text{Na})(\text{Mg, Mn})_2[\text{AsO}_4]_3$		
$a_0 = 12,35$	12,46	
$Z = 8$	Raumgruppe: $\text{O}_h^{10} — \text{I } a3d$	

Griphit kann weitgehend zum Plazolith $\text{Ca}_3\text{Al}_2[(\text{OH})_4 | (\text{SiO}_4)_2]$ parallel gestellt werden. Plazolith zeigt nach Untersuchungen von PABST (73) große Ähnlichkeit mit Grossular. Die Plazolithstruktur kann als defektes Granatgitter aufgefaßt werden, wobei Si statistisch auf $\frac{2}{3}$ der 24fachen Punktlage des idealen Granatgitters verteilt ist, während O^{2-} und OH^- eine 96fache Punktlage im Verhältnis 2 : 1 besetzen. Im Griphitgitter dürften entsprechend $\frac{1}{6}$ der z-Plätze unbesetzt bleiben, wobei gleichzeitig $\frac{1}{5}$ der O^{2-} durch OH^- ersetzt werden.

Es ist sicher, daß zwischen den Phosphaten mit Granatstruktur und den entsprechenden Silikaten keine ausgesprochene Mischbarkeit besteht. Immerhin weisen die Analysen der Granate in einigen seltenen Fällen auf sehr geringe P_2O_5 -Gehalte hin.

Zirkon-Typus

Formeltyp: $\mathbf{X}^{[8]}[\mathbf{zO}_4]$. Vgl. auch Krokoittypus (S. 179). Folgende Übersicht stellt die hier in Frage kommenden Verbindungen zusammen:

	a_0	b_0	c_0/a_0	Z	Rgr.
Zirkon $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$	6,58	5,93	0,901	4	$\text{D}_{4h}^{19} — \text{I } 4/\text{amd}$
Xenotim $\text{Y}[\text{PO}_4]$	6,88	6,03	0,877	4	„ „
$\text{Y}[\text{PO}_4]$ ¹ synth. . . .	6,862	6,174	0,90		
$\text{Y}[\text{AsO}_4]$ ¹	6,890	6,269	0,91		
$\text{Y}[\text{VO}_4]$ ²	7,126	6,179	0,867	4	$\text{C}_{4h}^6 — \text{I } 4_1/\text{amd}$ oder $\text{D}_{4h}^{19} — \text{I } 4/\text{amd}$

¹ STRADA & SCHWENDIMANN (84)

² BROCH (13)

Nach STRUNZ (95) ist Xenotim nur in geringem Umfange isomorph mit Zirkon. Xenotim enthält in der Natur gelegentlich 5 und mehr % SiO_2 ,

wobei Si^{4+} diadoch P^{5+} vertritt und der Ladungsausgleich durch Substitution von Th^{4+} und Zr^{4+} (an Stelle von Y^{3+}) hergestellt wird.

Die geringe Mischbarkeit zwischen Zirkon und Xenotim ist bemerkenswert, da beide Minerale häufig auf der gleichen Lagerstätte gemeinsam und sogar in regelmäßigen Verwachsungen vorkommen. Im übrigen scheint das Zirkongitter eine geringe Stabilität zu besitzen, worauf die Isotropisierungserscheinungen hinweisen. MACHATSCHKI (58) hat versucht, diese Frage auf die unregelmäßige Koordination um das Zr-Ion und die relativ großen Abstände zurückzuführen.

Homöotypie besteht offenbar zwischen Zirkon und KH_2PO_4 , dessen Struktur von WEST (107) eingehend bestimmt wurde (H 2_2 -Typ). Die PO_4 -Gruppen entsprechen den SiO_4 -Tetraedern, während die K-Ionen 8 Sauerstoffionen in nahezu gleichen Entfernungen (zu zwei tetragonalen Disphenoiden angeordnet) als Nachbarn besitzen. Die Gitterdimensionen können aus folgender Zusammenstellung entnommen werden:

Zirkon $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$	$\text{KH}_2[\text{PO}_4]$
$a_0 = 6,58$	7,43
$c_0 = 5,93$	6,97
$c_0/a_0 = 0,901$	0,938
$D_{4h}^{19} - I 4/amd$	$D_{2d}^{12} - I \bar{4}2d$

Titanit-Typus

Formeltyp: $\text{X}^{[7]}\text{Y}^{[6]}[\text{A} | \text{zO}_4]$.

Auf die Isotypie zwischen Titanit und Tilasit wurde zuerst von STRUNZ (89) hingewiesen. Die Struktur von Durangit bestimmte KOKKOROS (49), der gleichzeitig auf die Verwandtschaft dieses Minerals mit Titanit aufmerksam machte. Untersuchungen an synthetischem Durangit wurden von MACHATSCHKI (59) durchgeführt. Eine Übersicht über die Gitterdaten der drei genannten Kristallarten vermittelt folgende Zusammenstellung:

	Tilasit	Titanit	Durangit
Formel:	$\text{CaMg}[\text{F} \text{AsO}_4]$	$\text{CaTi}[\text{O} \text{SiO}_4]$	$\text{NaAl}[\text{F} \text{AsO}_4]$
a_0	7,56	7,43	7,30
b_0	8,95	8,70	8,46
c_0	6,66	6,55	6,53
$a_0 : b_0 : c_0$	0,839 : 1 : 0,750	0,854 : 1 : 0,753	0,856 : 1 : 0,772
β	$120^\circ 59'$	119 43	119 22
V_0	386	367	352
Z	4	4	4
Raumgruppe:	$C_{2h}^6 - C 2/a$		

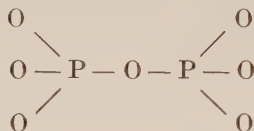
Es besteht nach STRUNZ Isotypie zwischen Titanit und Tilasit, Titanit und Durangit und vermutlich auch zwischen Titanit und Crypholith (89a). Isomorph sind wahrscheinlich Tilasit, Crypholith und Durangit. RICHMOND (79) faßt im Gegensatz zu STRUNZ den Crypholith als Ca-reichen Wagnerit auf und betont, daß die Resultate von STRUNZ nicht mit seinen Beobachtungen übereinstimmen.

Eine weitere kristallchemische Verwandtschaft besteht zwischen den Mineralen der Tilasit- und denen der Descloizitgruppe. a^* und b^* sind für die Glieder der Tilasit- und Descloizitgruppe etwa gleich, während c^* der Tilasitgruppe $[\frac{2}{3}01]$ in der Descloizitgruppe entspricht. Nach STRUNZ (90) entsteht der Descloizittypus aus dem Tilasittypus vielleicht durch eine Art innere Verzwillingung nach (001). Im folgenden werden die Daten von Adelit und Tilasit, die im Verhältnis der Dimorphie zueinander stehen, gegenübergestellt:

Tilasit	Adelit
$\text{CaMg}[\text{OH} \mid \text{AsO}_4]$	$\text{CaMg}[\text{OH} \mid \text{AsO}_4]$
$a_0 = 7,56$	7,43
$b_0 = 8,95$	8,85
$c_0 = 6,66$	
$c_0 \sin(180 - \beta) = 5,71$	$c_0 = 5,88$
$a_0 : b_0 : c_0 = 0,839 : 1 : 0,750$	0,840 : 1 : 0,665
$\beta = 120^\circ 59'$	90°
$C_{2h}^6 - C_a^2$? (rhombisch)

Thortveitit-Typus

Formeltyp: $\text{Y}_2^{[6]}[\text{z}_2\text{O}_7]$. Nach MACHATSCHKI (57) besteht Isotypie zwischen Thortveitit und Magnesiumpyrophosphat $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (vgl. folgende Zusammenstellung). Beim Thortveitit-Typus sind je zwei SiO_4 -Tetraeder zu einer Doppelgruppe verknüpft, beim Phosphat entsprechend der Strukturformel:



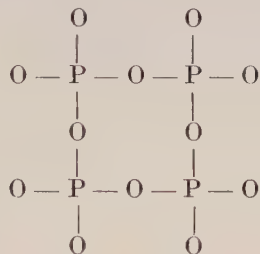
Thortveitit	$\text{Sc}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$	$\text{Mg}_2[\text{P}_2\text{O}_7]$
$a_0 = 6,56$		13,28 = $2 \times 6,64$
$b_0 = 8,58$		8,36
$c_0 = 4,74$		9,06 = $2 \times 4,53$
$\beta = 103^\circ 08'$		$104^\circ 11'$
$C_{2h}^3 - C_m^2$?

MACHATSCHKI weist auf die Verdoppelung der a - und c -Achse beim Pyrophosphat gegenüber dem Thortveitit hin. Diese ist durch schwache Zwischenschichtlinien angedeutet. Bemerkenswert ist weiter, daß die Härte beim Übergang vom Silikat ($H = 6-7$) zum Phosphat ($H = 4$) im gleichen Maße sinkt wie beim Übergang vom Grossular ($H = 7$) zu dem mit ihm isotypen Arsenat Berzeliit ($H = 4-5$). Demnach ist für die Härte nicht die Bindungsintensität innerhalb eines Komplexes, sondern die Bindungsstärke zwischen Komplex und umgebendem Kation entscheidend.

Weitere Phosphate mit $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Gruppen sind von LEVI und PEYRONEL (53) und PEYRONEL (78) untersucht worden. Es handelt sich um die isomorphen Verbindungen $\text{Zr}[\text{P}_2\text{O}_7]$, $\text{Si}[\text{P}_2\text{O}_7]$, $\text{Ti}[\text{P}_2\text{O}_7]$, $\text{Hf}[\text{P}_2\text{O}_7]$, $\text{Sn}[\text{P}_2\text{O}_7]$ und

$U[P_2O_7]$. Als Raumgruppe wurde $Th^6 - P$ a 3 festgestellt. Isotype Silikate sind nicht bekannt (das Kation müßte 6wertig sein!). Der P—O-Abstand beträgt in diesen Strukturen 1,55 Å, wie in den Inselphosphaten mit $[PO_4]$ -Tetraedern auch (vgl. z. B. WELLS (106) S. 418). Überraschend ist, daß Verbindungen mit so verschiedenartig sich vertretenden Kationen (Zr, Si, Ti!) eine ausgesprochen enge kristallchemische Verwandtschaft zeigen sollen.

Von den Ringstrukturen, wie wir sie bei den Silikaten kennen, haben wir eine Analogie bei den Phosphaten für Dreier- und Viererringe. Nach THILO (120–124) ist Trimetaphosphat $Na_3[P_3O_9]$ isotyp mit Wollastonit $Ca_3[Si_3O_9]$. Das Aluminiummetaphosphat — gewöhnlich als $Al(PO_4)_3$ geschrieben — besitzt nach PAULING und SHERMAN (76) Gruppen zu je $[PO_4]$ -Tetraedern als Baueinheiten, etwa nach folgendem Schema:



Der P—O-Abstand innerhalb eines solchen Ringes beträgt 1,51 Å. Die nicht zu zwei benachbarten $[PO_4]$ -Tetraedern gehörenden Sauerstoffionen umgeben die Al-Ionen oktaedrisch im Abstand 1,83 Å. Der Gruppe kommt die Formel $[P_4O_{12}]^{4-}$ zu, so daß dem Aluminiummetaphosphat die richtigere Formel $Al_4[P_4O_{12}]$ zuzuschreiben ist. Nach THILO (120) sind auch beim $Na_4[P_4O_{12}]$ Viererringe vorhanden.

Zwar sind auch bei den Silikaten Viererringe bekannt, so z. B. beim Neptunit $Na_2FeTi[Si_4O_{12}]$ oder beim Kainosit $Ca_2(Ce, Y)[CO_3 | Si_4O_{12}] \cdot 1-2 H_2O$. Es scheint jedoch bis jetzt kein zu $Al_4[P_4O_{12}]$ isotypes Silikat festgestellt worden zu sein. Eine gewisse Verwandtschaft könnte zum Zunyt $Al_{12}[AlO_4 | (OH, F)_{18}Cl | Si_5O_{16}]$ bestehen, wie folgende Gegenüberstellung andeutet:

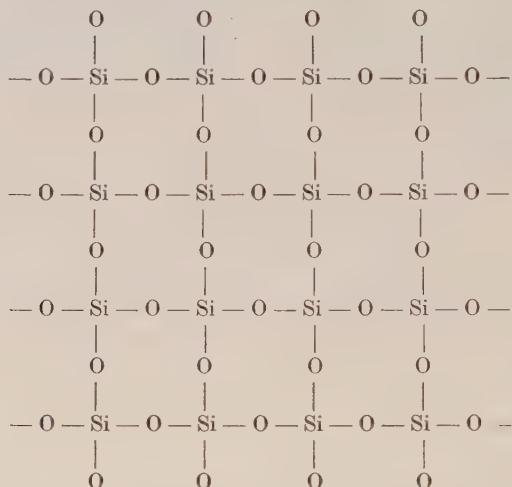
$Al_4P_4O_{12}$	Zunyt
$a_0 = 13,63$	$a_0 = 13,82$
$T_d^6 - I \bar{4}3d$	$T_d^2 - F \bar{4}3m$
$Z = 16$	$Z = 4$

Nach PAULING (75) liegen im Zunytgitter allerdings keine $[Si_4O_{12}]$ -Viererringe, sondern Gruppen von je 5 $[SiO_4]$ -Tetraedern vor.

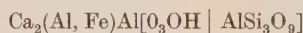
Unendliche Ketten der Zusammensetzung $[PO_3]_n^-$ sind nach THILO z. B. beim MADDRELL'schen Salz $(NaPO_3)_n$ in Analogie zu den Pyroxenen vorhanden. Es ist weiter zu erwarten, daß solche Kettenstrukturen auch in Salzen wie $Ca[PO_3]_2$ vorliegen (WELLS (106)). U. a. vermutet auch HENDRICKS (33) bei den strukturell noch nicht bestimmten Polyphosphaten $Ca_2P_6O_{17}$ und

$\text{CaP}_4\text{O}_{11}$ Strukturen, die in ihrem Aufbau den polymeren $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_n^{6n-}$ -Ketten der Amphibole entsprechen.

Nach den Arbeiten von STRUNZ (87, 89) war bekanntgeworden, daß Epidot und Ardenit isotyp sind. Nun wurde bisher angenommen, daß Epidot ein Inselsilikat darstellt, obwohl gerade beim Epidot prismatische bis säulige Habitustypen vorherrschen. Tatsächlich kommt neuerdings ITO (39) auf Grund röntgenographischer Untersuchungen zu dem durchaus plausiblen Ergebnis, daß beim Epidot ein Bandsilikat von ganz neuem Typus vorliegt. Die einfachen SiO_3 -Ketten sind beim Epidot etwas anders angeordnet als bei den Pyroxenen. Ferner sind beim Epidot je vier $[\text{SiO}_3]$ -Ketten miteinander verknüpft, so daß $[\text{Si}_4\text{O}_9]$ -Bänder nach folgendem Schema gebildet werden:



Dabei ist je eines von 4 Siliciumatomen der Bänder statistisch durch Al ersetzt. Die Bänder wiederum sind durch Ca-, Al- bzw. Fe- und Al-Ionen miteinander verknüpft: Ca in [8]-, Al(Fe) in [6]- und Al in [4]-Koordination. Letzteres wird weder durch Fe noch durch Si vertreten. Damit kann man dem Epidot folgende Formel zuschreiben:



oder allgemein:



Entsprechend ist die Formel für den mit Epidot homöotypen Ardenit

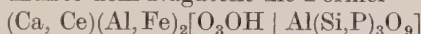


Nach STRUNZ (89) besteht keine Diadochie zwischen Si und (P, As, V), sondern es liegt ein „Doppelsalz“ mit einem bestimmten stöchiometrischen Verhältnis Si: (P, As, V) vor. Nach STRUNZ ist ferner die Ardenitstruktur als durch innere polysynthetische Verzwilligung nach (001) aus Epidot entstanden zu denken. Einen ähnlichen Aufbau zeigt auch Zoisit, wobei aller-

dings die Verzwillingung nach (100) erfolgt. Der Strukturvergleich ergibt sich aus folgender Zusammenstellung:

Epidot	Ardennit
$a_0 = 8,96$	8,72
$b_0 = 5,63$	5,83
$c_0 = 10,20$	
$2c_0 \cos(\beta - 90^\circ) = 18,43$	$c_0 = 18,56$
$\beta = 115^\circ 24'$	$\beta = 90^\circ$
$Z = 2$	$Z = 2$
$C_{2h}^2 - P 2_1/m$	$D_{2h}^{13} - Pnmm$

Nach MACHATSCHKI (54) liegt dagegen beim Nagatelit eine Mischkristallbildung vor, wobei sich Si und P diadoch vertreten. Nach den Untersuchungen von Ito müßte dem Nagatelit die Formel



zugeschrieben werden. Nagatelit wäre isomorph mit Orthit.

Offen ist noch die Frage des Erikits, bei dem ebenfalls Si + P im Gitter eingebaut sind. STRUNZ (95, S. 188) stellt das Mineral zum Ardennit, während MACHATSCHKI (61) seine kristallchemische Verwandtschaft zum Apatit hervorhebt.

Zweidimensionale Vernetzungen sind bisher bei den Phosphaten u. W. noch nicht gefunden worden. Anklänge an Netzsilikate finden wir wohl beim Autunit $Ca[UO_2 | (PO_4)_2] \cdot nH_2O$. Die Strukturschichten werden von $[PO_4]$ -Tetraedern und von $[UO_6]$ -Oktaedern gebildet. Die großen Kationen und Wassermoleküle besetzen die weiten Hohlräume, die zwischen den Netzen des Autunitgitters vorhanden sind. Untersuchungen über die kristallchemischen Zusammenhänge solcher Netzstrukturen, wie es das Autunitgitter darstellt und zu denen bei den Silikaten offenbar noch kein Korrelat besteht, dürften recht interessante Resultate erzielen.

Trimerit-Typus.

Trimerit ist nach Untersuchungen von GOSSNER und BESSLEIN (25) isotyp mit Beryllonit. Als Formeltypus können wir $X[z_2O_4]$ angeben. Die Gitterkonstanten der beiden Mineralarten stimmen recht gut miteinander überein (vgl. folgende Zusammenstellung).

Trimerit	Beryllonit
$CaMn_2[BeSiO_4]_3$	$Na[BePO_4]$
$a_0 = 16,11 = 2 \times 8,06$	8,13
$b_0 = 7,60$	7,76
$c_0 = 27,86 = 2 \times 13,93$	14,17
$a_0/2 : b_0 : c_0/2 = 1,060 : 1 : 1,833$	$a_0 : b_0 : c_0 = 1,048 : 1 : 1,826$
$\beta = 90^\circ 09'$	90°
$Z = 16$	$Z = 12$
$C_{2h}^5 - P 2_1/c (?)$	$C_{2h}^5 - P 2_1/c$

Beide Minerale besitzen ausgesprochen pseudohexagonale Symmetrie mit (010) als pseudohexagonale Basis. Die Spaltbarkeit verläuft in beiden Fällen parallel (010). Die genaueren Zusammenhänge zwischen den beiden Strukturen sind noch untersuchungsbedürftig.

Datolith-Typus.

Nach STRUNZ (Zs. Krist. **93**, 1936, 146) besteht Isotypie zwischen Datolith und Herderit. Die Strukturformel für diesen Gittertypus dürfte lauten: $\mathbf{X}[\mathbf{A} \mid \mathbf{z}_2\mathbf{O}_4]$.

	Datolith	Herderit
Formel	$\text{Ca}[\text{OH} \mid \text{BSiO}_4]$	$\text{Ca}[(\text{OH}, \text{F}) \mid \text{BePO}_4]$
a_0	9,64	9,80
b_0	7,62	7,68
c_0	4,82	4,80
$a_0 : b_0 : c_0$	1,266 : 1 : 0,633	1,276 : 1 : 0,625
β	90° 09'	90° 06'
V_0	352	314
Z	4	4
Rgr.	$\text{C}_{2h}^5 - \text{P } 2_1/c$	$\text{C}_{2h}^5 - \text{P } 2_1/c$

Zu Datolith isotyp bis isomorph sind die beiden Minerale Homilit $\text{Ca}_2\text{Fe}[\text{O} \mid \text{BSiO}_4]_2$ und Gadolinit $\text{Y}_2\text{Fe}[\text{O} \mid \text{BeSiO}_4]_2$.

Beim Datolithgitter liegen dreidimensionale Vernetzungen von $[\text{BO}_4]^{5-}$ und $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraedern bzw. $[\text{BeO}_4]^{6-}$ - und $[\text{SiO}_4]^{4-}$ - bzw. $[\text{PO}_4]^{3-}$ -Tetraedern vor.

Nach RICHMOND (79) besteht kristallchemische Verwandtschaft zwischen Amblygonit $(\text{Li}, \text{Na})[(\text{F}, \text{OH}) \mid \text{AlPO}_4]$ und Herderit. Die Beziehung ist allerdings komplexer Art.

Auch die Beziehung zwischen Trimerit- und Datolith-Typus bedarf noch weiterer Untersuchungen.

SiO_2 -Modifikationen.

Zwischen verschiedenen Phosphaten und den SiO_2 -Modifikationen sind weitgehende Isotypiebeziehungen gefunden worden. Hierher gehören:

- I. BPO_4 und BaSO_4 -Isotypie mit Hoch-Cristobalit nach SCHULZE (82),
- II. FePO_4 -Isotypie mit Tiefquarz nach CAGLIOTI (16).
- III. AlPO_4 - und AlAsO_4 -Isotypie mit Tief-Cristobalit nach STRADA (83), ebenso nach CAGLIOTI (16),
 AlPO_4 -Isotypie mit Tief-Quarz nach HUTTENLOCHER (38),
 Berlinit-Isotypie mit Tief-Quarz nach STRUNZ (91),
 AlAsO_4 -Isotypie mit Tief-Quarz nach MACHATSCHKI (56),
 AlPO_4 -Isotypie mit allen Modifikationen von SiO_2 nach WINKHAUS (109).

I. Die Angaben von SCHULZE (82) können nur als Beschreibung einer dem Tief-Cristobalit ähnlichen Struktur angesehen werden. SCHULZE selbst

weist darauf hin, daß das BO_4 -Tetraeder, das im Wechsel mit dem PO_4 -Tetraeder die Lagen der SiO_4 -Tetraeder in der Cristobalitstruktur vertritt, sehr stark deformiert ist. Auch die Gitterkonstanten von BPO_4 stimmen nicht besonders gut mit denen des Tief-Cristobalit überein:

	a_0	c_0	c_0/a_0
BPO_4	$4,332 \pm 0,006$	$6,640 \pm 0,008$	$1,533 \pm 0,014$
Tief-Cristobalit SiO_2	4,96	6,92	1,395

II. CAGLIOTI (16) weist Isotypie zwischen FePO_4 und AlAsO_4 nach. Das Arsenat zeigt nach MACHATSCHKI (56) eine Quarzstruktur mit verdoppelter c-Achse.

III. STRADA (83) fand für die Struktur des AlPO_4 die tetragonale Raumgruppe $S_4 - I\bar{4}$ und bestimmte die Gitterkonstante $a_0 = 4,85 \pm 0,005 \text{ \AA}$ und c_0/a_0 zu 1,362 mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Gleichzeitig untersuchte STRADA auch AlAsO_4 und stellte völlige Isomorphie zwischen den beiden Verbindungen fest.

CAGLIOTI deutete die Struktur von AlPO_4 als pseudotetragonal, wahrscheinlich rhombisch. Er fand in anderer Aufstellung als STRADA $a_0 = 7,135$, $c_0 = 6,850 \text{ \AA}$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Im Gegensatz hierzu gibt HUTTENLOCHER (38) für AlPO_4 Quarzstruktur mit verdoppelter c-Achse an. Er bestimmte die Gitterkonstanten zu:

	a_0	c_0	c_0/a_0
AlPO_4	$4,93 \pm 0,01$	$2 \times 5,47 \pm 0,01$	$2 \times 1,11$
Quarz SiO_2	4,903	5,393	1,092
Raumgruppe: D_3^2 bis D_3^6 .			

Nach diesen Ergebnissen darf die Übereinstimmung im Kristallbau von Aluminiumphosphat und Tiefquarz als erwiesen angesehen werden. Dabei ist allerdings zu beachten, daß der Ersatz der Si-Atome des Quarzes je zur Hälfte durch Al^{3+} bzw. P^{5+} eine Verdoppelung der Elementarzelle in Richtung der c-Achse bedingt.

Die Untersuchungen von STRUNZ (91) an natürlichem AlPO_4 (Berlinit) stimmen nahezu völlig mit den HUTTENLOCHER'schen Resultaten überein. STRUNZ fand $a_0 = 4,92$, $c_0 = 10,91 = 2 \times 5,455 \text{ \AA}$ und $c_0/a_0 = 2,27 = 2 \times 1,135$. $Z = 3$ und Raumgruppe: $D_3^4 - C_{3i}2$. STRUNZ konnte die Frage, ob Mischkristalle zwischen Berlinit und Tiefquarz möglich sind, nicht entscheiden.

In einem Vortragsbericht von BUERGER (15) wird darauf hingewiesen, daß für AlPO_4 drei SiO_2 -Modifikationen (Quarz, Tridymit, Cristobalit) bekannt sind. Leider fehlen dort weitere Angaben.

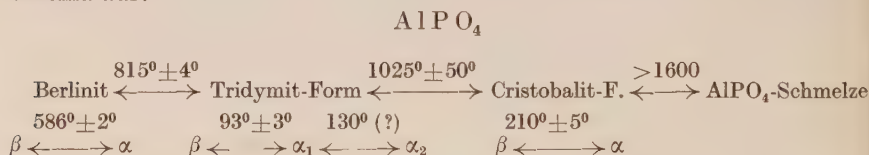
In einer ausführlichen Untersuchung von WINKHAUS (108, 109) (vgl. auch TRÖMEL und WINKHAUS (104)) wird festgestellt, daß AlPO_4 in allen sechs Modifikationen des SiO_2 (Tiefquarz, Hochquarz, Tieftridymit, Hochtridymit, Tiefercristobalit, Hohercristobalit) auftreten kann. Die DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen der verschiedenen Strukturen von AlPO_4 und von SiO_2 stimmen bei Zimmertemperatur gut miteinander überein.

Je nach den bei der Herstellung gewählten Temperaturen erhält man das AlPO_4 bis zu 800°C mit Quarz-, bis 1100°C mit Tridymit- und darüber mit Cristobalitstruktur. Erhitzt man das bei $500\text{--}600^\circ\text{C}$ gebildete AlPO_4 mit Quarzstruktur über 800°C , so bildet sich die Tridymitstruktur, die sich bei 1100°C ebenso ohne Verzögerung in die Cristobalitstruktur umwandelt. Die Umwandlungsgeschwindigkeiten des AlPO_4 sind merkbar größer als die des SiO_2 . Bei einigen Herstellungsverfahren wurden AlPO_4 -Produkte erhalten, die sich vom amorphen Zustand nach thermischer Behandlung sofort in die Tridymit- oder Cristobalitstruktur umwandeln.

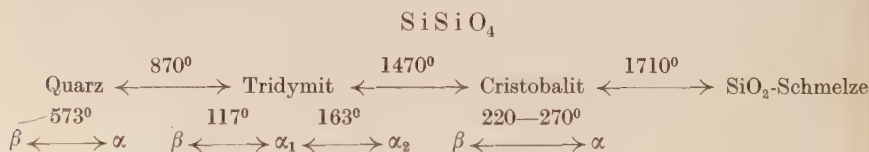
Daß auch die verschiedenen AlPO_4 -Modifikationen die gleichen glatt ablaufenden α - β -Umwandlungen zeigen, die beim SiO_2 bekannt sind, konnte ebenfalls bei Temperaturen bis 1200°C festgestellt werden. Die Umwandlungstemperaturen sind beim AlPO_4 im allgemeinen etwas niedriger als beim SiO_2 . Beim kubischen α - AlPO_4 -Cristobalit wurde die Gitterkonstante bei 250°C zu $a_0 = 7,11 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ermittelt. Sie ist innerhalb der Fehlergrenze der des α - SiO_2 -Cristobalits gleich ($7,12 \text{ \AA}$ nach NIEUVENKAMP, Zs. Krist. **96**. 1937. 454).

Auch von AlPO_4 -Tridymit wurden Hochtemperatur-Aufnahmen mehrerer Modifikationen parallel zum SiO_2 -Tridymit gemacht, die aber wenig ausgeprägte Unterschiede zeigen. In diesem Zusammenhange sind noch nähere Untersuchungen erforderlich.

Erst nach Fertigstellung unserer Untersuchungen ist uns eine ausführliche Arbeit von BECK (114) bekanntgeworden, die über röntgenographische und thermische Versuche mit den AlPO_4 -Modifikationen berichtet. Grundsätzlich finden die Ergebnisse von WINKHAUS (109) ihre Bestätigung. Auch BECK fand, daß die Beziehungen zu SiO_2 ziemlich eng sind und daß die Umwandlungen viel rascher erfolgen als bei den entsprechenden SiO_2 -Modifikationen. Außerdem sind die Umwandlungstemperaturen (mit Ausnahme bei Berlit) niedriger als bei SiO_2 . BECK stellt folgendes Umwandlungsschema auf:



Und in Parallele dazu:



Weiter hat GRUNER (117) eine Arbeit veröffentlicht, in der über orientiertes Weiterwachsen von AlPO_4 auf Quarz berichtet wird. Bei $150\text{--}250^\circ$ traten schneeflockenförmige Kristalle von AlPO_4 in Tridymitform auf. Bei 300 bis

480° wurden AlPO_4 -Kristalle mit Cristobalittypus beobachtet, während sich nach GRUNER Berlinit im Temperaturbereich von 850—1000° in die Cristobalitform umwandelt.

Schließlich konnte die Frage der Mischkristallbildung zwischen AlPO_4 und SiO_2 auch durch die Untersuchungen von WINKHAUS noch nicht geklärt werden.

Eine Notiz von BRILL und DE BRETTEVILLE (12) beschäftigt sich mit dem Bindungscharakter von AlPO_4 . Die Untersuchungen führten zu dem Ergebnis, daß im AlPO_4 -Gitter größere heteropolare Anteile vorliegen.

Abschließend sei ausdrücklich betont, daß dreidimensionale Vernetzungen von PO_4 -Tetraedern allein bisher offenbar noch nicht festgestellt worden sind.

Literatur.

1. VAN ARKEL, A. E.: Molecules and crystals in inorganic chemistry. London 1949.
2. BEINTEMA, J.: On the composition and the crystallography of autunite and the metaautunites. Rec. Trav. chim. Pays-Bas. **57**. 1938. 155—175.
3. BELOV, N. V.: On some isomorphic substitutions in the apatite group. Compt. Rend. Doelady, Ac. Sci. USSR. **22**. 1939. 89—92.
4. BJOERLING, C. O. und A. WESTGREN: Minerals of the Varuträsk pegmatite. IX. X-ray studies on triphylite, varulite and their oxidation products. Geol. För. Stockh. Förh. **60**. 1938. 67—72.
5. BORNEMAN-STARINKEVITCH, I. D.: On some isomorphic substitutions in apatites. Compt. Rend. Doelady Ac. Sci. USSR. **19**. 1938. 253—255.
6. — On isomorphic substitutions in apatite. Compt. Rend. Doelady Ac. Sci. USSR. **22**. 1939. 113—115.
7. BORNEMAN-STARINKEVITCH, I. D. und N. V. BELOV: Isomorphic substitutions in carbonate-apatite. Compt. Rend. Doelady Ac. Sci. USSR. **26**. 1940. 804—806.
8. BREDIG, M. A.: Isomorphie und Allotropie bei Verbindungen vom Typ A_2XO_4 . Journ. Phys. Chem. Baltimore. **46**. 1942. 747—764.
9. — Phase relations in the system calcium orthosilicate-orthophosphate. Amer. Min. **28**. 1943. 594—601.
10. — High-temperature crystal chemistry of A_mBX_n compounds with particular reference to calcium orthosilicate. Journ. Phys. Chem. Baltimore **49**. 1945. 537—553.
11. BRILL, R.: Über das Gitter von Bleichromat. Z. Krist. **77**. 1931. 506.
12. BRILL, R. und A. DE BRETTEVILLE jr.: On the crystal structure of AlPO_4 . Amer. Min. **33**. 1948. 750.
13. BROCH, E.: Die Kristallstruktur von Yttriumvanadat. Z. phys. Chem. (B) **20**. 1933. 345—350.
14. BUBECK, W. und F. MACHATSCHKI: Die Kristallstruktur des Berzeliit $(\text{Ca}, \text{Na})_3(\text{Mg}, \text{Mn})_2[\text{AsO}_4]_3$. Z. Krist. **90**. 1935. 44—50.

15. BUERGER, M. J.: Crystals based on the silica structures. *Amer. Min.* **33**. 1948. 751—752.
16. CAGLIOTTI, V.: Sulla struttura del fosfato ferrico. *Rent. Accad. Lincei.* (6) **22**. 1935. 146—149.
17. CLOUSE, I. H.: On the crystal structure of calcium chromate, CaCrO_4 . *Z. Krist.* **76**. 1930. 285—286.
- 17a. — Investigations on the X-ray crystal structures of CaCrO_4 , $\text{CaCrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{CaCrO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. *Z. Krist.* **83**. 1932. 161—171.
18. DIETZEL, A.: Glasstrukturen und Glaseigenschaften. *Glastechn. Ber.* **22**. 1949. 224.
19. DIHN, P. und R. KLEMENT: Isomorphe Apatitarten. *Z. Elektrochem.* **48**. 1942. 331—333.
20. EVANS, R. C.: An introduction to crystal chemistry. (Cambridge 1948.)
21. FRONDEL, CL.: Whitlockit, a new calcium phosphate, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. *Amer. Min.* **26**. 1941. 145—152.
22. GEIGER, TH.: Beiträge zum Problem der Karbonatapatite. *Schweiz. Min.-petr. Mitt.* **30**. 1950. 161—181.
23. VON GLISZCZYNSKI, S.: Beitrag zur „Isomorphie“ von Monazit und Krokoit. *Z. Krist.* **101**. 1939. 1—16.
24. GOSSNER, B.: Über Sulfate und Phosphate mit ähnlichem Kristallgitter. *Z. Krist.* **96**. 1937. 488—492.
25. GOSSNER, B. und J. BESSLEIN: Über kristallographische Beziehungen zwischen Silikaten und Phosphaten. *Zbl. Min.* A 1934. 144—151.
26. GOSSNER, B. und F. MUSSGUG: Über Krokoit, Lautarit und Dietzeit und deren kristallographische Beziehungen. *Z. Krist.* **75**. 1930. 410—420.
27. GOSSNER, B. und H. STRUNZ: Über strukturelle Beziehungen zwischen Phosphaten (Triphylin) und Silikaten (Olivin) und über die chemische Zusammensetzung von Ardenit. *Z. Krist.* **83**. 1932. 415—421.
28. GRUNER, J. W. and MCCONNELL, D.: The problem of carbonate-apatites. The structure of francolite. *Z. Krist.* **97**. 1937. 208—215.
29. HÄGELE, G. und F. MACHATSCHKI: Britholith — ein Cererensilikatapatit. *Naturwiss.* **27**. 1939. 132/133.
30. HALLA, F.: Isomorphe Beziehungen und Doppelsalzbildung zwischen Gips und Brushit. *Z. Krist.* **80**. 1931. 349—352.
31. HELLNER, E. und H. O'DANIEL: Zur Struktur von $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. *N. Jb. Min. Mh.* 1950. 108—111.
32. HENDRICKS, S. B.: The crystal structure of alunite and the jarosites. *Amer. Min.* **22**. 1937. 773—784.
33. — Polymer chemistry of silicates, borates and phosphates. *Journ. Washington Ac. Sci.* **34**. 1944. 241—251.
34. HERITSCH, H.: Vorbericht über röntgenographische Untersuchungen an Olivenit $\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{AsO}_4)$. *Z. Krist.* **98**. 1938. 351—353.
35. — Die Struktur des Olivenites $\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{AsO}_4)$. *Z. Krist.* **99**. 1938. 466—479.
36. — Die Struktur des Libethenites $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4$. *Z. Krist.* **102**. 1940. 1—12.
37. HÜCKEL, W.: Anorganische Strukturchemie. (Stuttgart 1948.)
38. HUTTENLOCHER, H. F.: Kristallstruktur des Aluminiumorthophosphates AlPO_4 . *Z. Krist.* **90**. 1935. 508—516.

39. ITO, T.: The structure of epidote ($\text{HCa}_2(\text{Al,Fe})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{13}$). Amer. Min. **32**. 1947. 309—321.
40. KLEMENT, R.: Isomorpher Ersatz des Phosphors in Apatiten durch Silicium und Schwefel. Naturwiss. **27**. 1939. 57.
41. — Natrium-Calcium-Sulfatapatit, $\text{Na}_6\text{Ca}_4(\text{SO}_4)_6\text{F}_2$. Naturwiss. **27**. 1939. 568.
42. — Basische Phosphate zweiwertiger Metalle. IV. Strontium-Hydroxylapatit. Z. allg. anorg. Chem. **242**. 1939. 215—221.
43. KLEMENT, R. und P. DIHN: Isomorphe Apatitarten. Naturwiss. **29**. 1941. 301.
44. KLEMENT, R. und F. GEMBRUCH: Versuche über Isomorphie in der Wagneritgruppe. Naturwiss. **29**. 1941. 301.
45. KLEMENT, R. und FR. STECKENREITER: Untersuchungen über isomorphen Ersatz der Elemente in Alkali-Erdalkaliphosphaten. Z. anorg. allg. Chem. **245**. 1940. 236—253.
46. KLEMENT, R. und F. ZUREDA: Basische Phosphate zweiwertiger Metalle. V. Phosphate und Hydroxylapatit des Cadmiums. Z. anorg. allg. Chemie **245**. 1940. 229—235.
47. KÖRBER, F. und G. TRÖMEL: Forschungen über den Aufbau der Phosphatschlacken und ihre Bedeutung für die Thomasmehlerzeugung. Arch. Eisenhüttenw. **7**. 1933. 7—20.
48. KOKKOROS, P.: Über die Struktur von Adamin. Z. Krist. **96**. 1937. 417—434.
49. — Über die Struktur des Durangit $\text{NaAlF}(\text{AsO}_4)$. Z. Krist. **99**. 1938. 38—49.
50. — La structure de la Monazite. Ber. Athen. Akad. **17**. 1942. 163.
51. LARSEN, E. S.: The mineralogy and paragenesis of the variscite nodules from near Fairfield, Utah I. Amer. Min. **27**. 1942. 281—300.
52. LEMMON, D. M.: Woodhouseite, a new mineral of the beudantite group. Amer. Min. **22**. 1937. 939—948.
53. LEVI, G. R. & G. PEYRONEL: Struttura cristallographica del Gruppo isomorfo (Si^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Sn^{4+} , Hf^{4+}) P_2O_7 . Z. Krist. **92** 1935. 190—209.
54. MACHATSCHEL, F.: Über den Nagatelit. Zbl. Min. A 1931. 343—347.
55. — Die Kristallstruktur des Aluminiumarsenates AlAsO_4 . Z. Krist. **90**. 1935. 314—321.
56. — Die Kristallstruktur von Tiefquarz und Aluminiumorthoarsenat AlAsO_4 . Z. Krist. **94**. 1936. 222—230.
57. — Thortveitit und Magnesiumpyrophosphat. Fortschr. Min. **20**. 1936. 47—49.
58. — Zur Frage der Stabilität des Zirkongitters. Zbl. Min. A 1941. 38—40.
59. — Synthese des Durangites NaAlF AsO_4 . Z. Krist. **103**. 1941. 221—227.
60. — Kristallchemische Mineralformeln. Zbl. Min. A 1941. 55—66.
61. — Zur Frage der Stellung des Erikits im Mineralsystem. Zbl. Min. A 1942. 1—3.
62. — Steenstrupin ist kein Silikat vom Formeltypus Apatit. Naturwiss. **31**. 1943. 438.
63. MCCONNELL, D.: The substitution of SiO_4 - and SO_4 -groups for PO_4 -groups in the structure of apatite; ellestadite, the end member. Amer. Min. **22**. 1937. 977—986.
64. — A structural investigation of the isomorphism of the apatite group. Amer. Min. **23**. 1938. 1—19.
65. — The problem of the carbonate-apatites, a carbonate oxyapatite (Dahlit). Amer. Journ. Sci. **36**. 1938. 296—303.
66. — Isomorphic substitutions in apatite. Compt. Rend. Doclady Ac. Sci. USSR. **22**. 1939. 87—88.

67. McCONNELL, D.: Some isomorphic substitutions in apatite. *Compt. Rend. Doctady Ac. Sci. USSR*. **25**. 1939. 46—50.
68. McCONNELL, D. and J.W. GRUNER: The problem of the carbonate-apatites. III. Carbonate apatite from Magnet Cove, Arkansas. *Amer. Min.* **25**. 1940. 157—167.
69. McCONNELL, D.: X-ray data on several phosphates. *Amer. Journ. Sci.* **240**. 1942. 649—657.
70. — Giphite, a hydrophosphate garnetoid. *Amer. Min.* **27**. 1942. 452—461.
71. MOONEY, R. C. L.: Crystal structure of tetragonal Bismuth Arsenate, BiAsO_4 . (*Acta cryst.* **1**. 1948. 163—165.)
72. NIGGLI, P.: *Grundlagen der Stereochemie*. (Basel 1945.)
73. PABST, A.: The crystal structure of plazolite. *Amer. Min.* **22**. 1937. 861—868.
- 73a. — Some computations on svanbergite, woodhouseite and alunite. (*Amer. Min.* **32**. 1947. 16—30.
74. PARRISH, W.: Unit cell and space group of monazite. *Amer. Min.* **24**. 1939. 651—652.
75. PAULING, L.: The crystal structure of Zunyite. *Z. Krist.* **84**. 1933. 442—452.
- 75a. — The nature of the chemical bond. 2. ed. Ithaca, New York 1948.
76. PAULING, L. and J. SHERMAN: The crystal structure of aluminium metaphosphate, $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$. *Z. Krist.* **96**. 1937. 481—487.
77. PECORA, W. T. and J. J. FAHEY: The lazulite-scorzalite isomorphous series. *Amer. Min.* **35**. 1950. 1—18.
78. PEYRONEL, G.: Struttura del pirofosfato di uranio: UP_2O_7 . *Z. Krist.* **94**. 1936. 311—312.
79. RICHMOND, W. E.: Crystal chemistry of the phosphates, arsenates and vanadates of the type $\text{A}_2\text{XO}_4(\text{Z})$. *Amer. Min.* **25**. 1940. 441—479.
80. SANDELL, E. B., M. H. HEY and D. McCONNELL: The composition of francolite. *Min. Mag.* **25**. 1939. 395—401.
81. SCHLEEDE, A.: Über die Beziehung zwischen den Kalkalkali- und den Kalksilikophosphaten. *Angew. Chem.* **53**. 1940. 65.
82. SCHULZE, G. E. R.: Die Kristallstruktur von BPO_4 und BAsO_4 . *Z. phys. Chem. B*. **24**. 1934. 215—240.
83. STRADA, M.: La struttura cristallina di alcuni fosfati ed arsenati di metalli trivalenti I. Fosfato ed arseniato di alluminio. *Gazz. chim. Ital.* **64**. 1934. 653—662.
84. STRADA, M. & G. SCHWENDIMANN: La struttura cristallina di alcuni fosfati dei metalli trivalenti II. Arseniato e fosfato di ittrio. *Gazz. chim. Ital.* 1934. 662—674.
85. STILLWELL, CH. W.: *Crystal chemistry*. (New York and London 1938.)
86. STRUNZ, H.: Datolith und Herderit. Ein Beitrag zur Kenntnis der Isomorphie zwischen Silikaten und Phosphaten. *Z. Krist.* **93**. 1936. 146—150.
87. — Strukturelle und morphologische Beziehungen zwischen Epidot und Zoisit und zwischen Epidot und Ardenit. *Z. Krist.* **92**. 1935. 402—407.
88. — Vergleichende röntgenographische Untersuchung von Andalusit (AlO) AlSiO_4 , Libethenit (CuOH) CuPO_4 und Adamin (ZnOH) ZnAsO_4 . *Z. Krist.* **94**. 1936. 60—73.
89. — Titanit und Tilasit. *Z. Krist.* **96**. 1937. 7—14.
- 89a. — Isomorphie zwischen Tilasit, Durangit und Cryphiolith. *Zbl. Min. A* 1938. 59—60.

90. STRUNZ, H.: Mineralien der Descloizitgruppe. Z. Krist. **101**. 1939. 496—506.
91. — Isomorphie von Berlinit und Quarz. Z. Krist. **103**. 1941. 228—229.
92. — Isotypie zwischen $\text{YPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Naturwiss. **30**. 1942. 64.
93. — Isotypie der Verbindungen $\text{PbK}_2[\text{SO}_4]_2$ und $\text{Ca}_3[\text{PO}_4]_2$. Naturwiss. **30**. 1942. 242.
94. — Isotypie und Isomorphie. Naturwiss. **30**. 1942. 526—531.
95. — Mineralogische Tabellen. 2. Aufl. Leipzig 1949.
96. STRUNZ, H. und J. SCHROETER: Plan einer Klassifikation der natürlichen Phosphate, Arsenate und Vanadate. Z. Krist. **102**. 1939. 71—78.
97. STRUNZ, H. und K. v. SZTROKAY: Isodimorphie zwischen Metavariscit, Variscit, Phosphosiderit und Strengit. N. Jb. Min. Mh. 1939. A 272—278.
98. THEWLIS, J., G. E. GLOCK and M. M. MURRAY: Chemical and X-ray analysis of dental, mineral and synthetic apatites. Trans. Farad. Soc. **35**. 1939. 358—363.
99. THILO, E.: Über die Isomorphie zwischen Phosphaten der allgemeinen Zusammensetzung MeLiPO_4 und den Silikaten der Olivin—Monticellit-Reihe. Naturwiss. **29**. 1941. 239.
100. — Über die Isotypie zwischen Phosphaten der allgemeinen Zusammensetzung $(\text{Me}_1)_3(\text{Me}_2)_2[\text{PO}_4]_3$ und den Silikaten der Granatgruppe. Naturwiss. **29**. 1941. 239.
101. TRÖMEL, G.: Untersuchungen im Dreistoffsystem $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ und ihre Bedeutung für die Erzeugung von Thomasschlacken. Stahl und Eisen **63**. 1943. 21—30.
102. — Die Modifikationen des Calciumorthosilikates Ca_2SiO_4 . Naturwiss. **36**. 1949. 88.
103. TRÖMEL, G., H. J. HARKORT und W. HOTOP: Untersuchungen im System $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$. Z. anorg. allg. Chem. **256**. 1948. 253—272.
104. TRÖMEL, G. und B. WINKHAUS: Die kristallchemischen Beziehungen zwischen Aluminiumorthophosphat AlPO_4 und Siliciumdioxid. Fortschr. Min. **28**. 1949.
105. DE VILLIERS, J. E.: The carbonate-apatites, Francolite from the Richtersveld, South Africa. Amer. Journ. Sci. **240**. 1942. 443—447.
106. WELLS, A. F.: Structural inorganic chemistry. Oxford 1945.
107. WEST, J.: A quantitative X-ray analysis of the structure of potassium dihydrogen phosphate (KH_2PO_4). Z. Krist. **74**. 1930. 306—332.
108. WINKHAUS, B.: Die kristallstrukturellen Beziehungen zwischen Phosphaten und Silikaten, erläutert an einigen Beispielen. Preisaufgabe der Math.-Nat. Fakultät der Univ. Bonn 1949.
109. — Die kristallchemischen Beziehungen zwischen Aluminiumorthophosphat AlPO_4 und Siliciumdioxid SiO_2 (Diss. Bonn). N. Jb. Min. Mh. A. 1951.
110. YGBERG, E. R.: Svanbergite from Horrsjöberg. Arkiv f. Kemi, Mineralogi och Geologi **20**. A. 1945. 1—17.
111. ZAMBONINI, F. und F. LAVES: Über die Struktur des Li_3PO_4 und seine Beziehungen zum Strukturtypus des Olivin. Z. Krist. **83**. 1932. 26—28.
112. ZAMBONINI, F. und E. MALOSI: Riproduzione artificiale della litiofilite. Z. Krist. **80**. 1931. 442—454.
113. ZEMANN, J.: Beiträge zur Kristallchemie des Wismuts. Tscherm. Min.-petr. Mitt. (3. F.) **1**. 1950. 361—377.

Nachtrag.

114. BECK, WARREN R.: Crystallographic Inversions of the Aluminium Orthophosphate Polymorphs and Their Relations to Those of Silica. (Journ. Amer. Ceramic Soc. **32**. 1949. 157—161.)
115. BRANDT, KARIN: X-ray analysis of CrVO_4 and isomorphous compounds. Arkiv Kemi, Min., Geol. **17a** Nr. 6. 1943. 1—13.
116. BYSTRÖM, ANDERS: The structure of natrophilite, NaMnPO_4 . Arkiv Kemi, Min., Geol. **17B** Nr. 4. 1943. 1—4.
117. GRUNER, J. W.: Isostructural relationship of AlPO_4 and SiSiO_4 . Amer. Min. **31**. 1946. 196.
118. HUMMEL, F. A.: Properties of some substances isostructural with silica. Journ. Amer. Ceramic Soc. **32**. 1949. 320—326.
119. TRÖMEL, G. und H. MÖLLER: Röntgenaufnahmen des Calciumorthosilikats Ca_2SiO_4 bei Temperaturen bis 1500°C . Fortschr. Min. **28**. [Jg. 1949.] 1950.
120. THILO, E. und R. RÄTZ: Zur Chemie der kondensierten Phosphate und Arsenate II. Über die Konstitution des Natriumtetrametaphosphates und Eigenschaften der Tetraphosphate. Zs. anorg. allg. Chemie. **260**. 1949. 255—266.
121. THILO, E. und ILSE PLAETSCHKE: dto III. Über die Herstellung von Meta-Arsenatophosphaten und die Konstitution des MADDRELL'schen Salzes (NaPO_3). Z. anorg. allg. Chemie. **260**. 1949. 297—314.
122. — — — — — dto IV. Die Entwässerungsprodukte des Natriumhydrogenarsenates $\text{NaH}_2\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Z. anorg. allg. Chemie. **260**. 1949. 315—324.
123. THILO, E. und U. HAUSCHILD: dto V. Über das chemisch unterschiedliche Verhalten der Hydrate des Natriumsalzes der Trimetaphosphorsäure, $\text{Na}_3(\text{P}_3\text{O}_9) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_3(\text{P}_3\text{O}_9) \cdot \text{H}_2\text{O}$. Z. anorg. allg. Chemie. **261**. 1950. 324—330.
124. THILO, E.: Fortschritte auf dem Gebiete der kondensierten Phosphate und Arsenate. Forschg. Fortschr. **26**. 1950. 264—290.

Berichtigung: Lit. (31) statt Hellner und O'Daniel: O'DANIEL, H. und E. HELLNER:

Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen

(seither Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie,
Abhandlungen Abt. A: Kristallographie, Mineralogie, Gesteinskunde)

Herausgegeben von

Prof. Dr. H. O'Daniel
Mineralogisches Institut
der Univ. Frankfurt/M.

Prof. Dr. K. H. Scheumann
Mineralogisches Institut
der Universität Bonn

Prof. Dr. Schneiderhöhn
Mineralogisches Institut
der Universität Freiburg i. Br.

Wie in den Abhandlungen des Neuen Jahrbuchs für Geologie und Paläontologie erscheinen jährlich ca. 4 Hefte, die größere Originalarbeiten mit Text- und Tafelabbildungen aus dem Gebiet der Mineralogie (Kristallographie, Petrographie, Geochemie und Lagerstättenkunde) enthalten.

Das neueste Heft des Neuen Jahrbuchs für Mineralogie, Abhandlungen, ist Bd. 82, H. 1/2, Festschrift SCHEUMANN, in dem folgende Arbeiten zum Abdruck gelangt sind:

K. H. SCHEUMANN zur Vollendung des 70. Lebensjahres. Von Prof. Dr. H. O'DANIEL, Frankfurt a. M. Mit 1 Bildnis.

Die kontaktmetamorphe Überprägung basischer kristalliner Schiefer im Kontakthof des Steinwald-Granits nördlich von Erbendorf in der bayrischen Oberpfalz. Von Dr. S. MATTHES, Frankfurt a. M. Mit 39 Abb. sowie 2 Tab. im Text, auf Taf. I—XIII und auf 1 Beilage. 92 S.

Die zonale Verteilung des Lithiums in osterzgebirgischen Greisen. Von Dr. W. KOCH und Reg.-Rat Dr. W. TEUSCHER, München. Mit 2 Abb. und 5 Tab. im Text. 18 S.
Über Seladonit und seine systematische Stellung. Von Dr. A. SCHÜLLER und Dr. E. WOHLMANN, Berlin. Mit 3 Abb. und 6 Tab. im Text. 10 S.

Petrographie und tektonische Stellung des metamorphen Granites von Dessau. Von Dr. A. SCHÜLLER, Berlin. Mit 10 Abb. und 2 Fig. sowie 4 Tab. im Text und auf Taf. XIV—XVI. 22 S.

The Feldspar Geologic Thermometers. Von Prof. Dr. TOM F. W. BARTH, Oslo. Mit 4 Abb. und 1 Tab. im Text. 12 S.

Zur Frage des Stoffhaushalts anatektischer Gesteine. Von Dr. K. R. MEHNERT, Freiburg i. Br. Mit 11 Abb. und 9 Tab. im Text, auf Taf. XVII und auf 1 Beilage. 44 S.

Die Umbildung basischer Tuffe zu Schalsteinen. Von Dr. H. HENTSCHEL, Wiesbaden. Mit 9 Abb. auf Taf. XVIII—XX und 1 Tab. im Text. 32 S.

Zur Kenntnis der Keratophyre bei Hof. Von Dr. H. EBERT, Rio de Janeiro. 16 S.

Zentralblatt für Mineralogie

(Bis einschl. Jahrg. 1949. Zentralblatt f. Mineralogie, Geologie und Paläontologie, Teil I und II)

Referierorgan für die gesamten Fachgebiete der Kristallographie, Mineralogie, Gesteinskunde, technischen Mineralogie, Geochemie und Lagerstättenkunde

Herausgegeben von

Prof. Dr. **H. O'Daniel** in Frankfurt a. M.

und Prof. Dr. **H. Schneiderhöhn** in Freiburg i. Br.

Das Zentralblatt, das bis 1942 unter dem Titel „Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie u. Paläontologie, Referate“ erschien, ist das älteste deutsche Referierorgan für die mineralogische und petrographische Wissenschaft. — Unter der zielbewußten Führung der Herausgeber, die von einem Stab von Mitarbeitern unterstützt werden, strebt das Zentralblatt eine möglichst vollständige, aber knappe Berichterstattung über die Weltliteratur an und ist bemüht, das wissenschaftliche Niveau der traditionsreichen Zeitschrift, deren Ursprünge bis auf das Jahr 1807 zurückreichen, weiterhin zu wahren und zu heben. Das Zentralblatt für Mineralogie ist für die Arbeit der Kristallographen, Mineralogen, Petrographen, Geochemiker und Lagerstättenforscher unentbehrlich.

Es erscheint in 2 einzeln beziehbaren Teilen, von denen jährlich 3 Hefte herauskommen.

TEIL I

Kristallographie und Mineralogie

unter der Schriftleitung von Prof. Dr. H. O'Daniel, Frankfurt a. M.,
Mineralogisches Institut der Universität

TEIL II

Gesteinskunde, technische Mineralogie, Geochemie und Lagerstättenkunde

unter der Schriftleitung von Prof. Dr. H. Schneiderhöhn, Freiburg i. Br.,
Mineralogisches Institut der Universität

Die Hefte des Zentralblatts werden einzeln bei Ausgabe berechnet. Der Preis eines Heftes richtet sich nach dem Umfang.

Als Gegenstück zum Zentralblatt für Mineralogie erscheint im gleichen Verlag das Zentralblatt für Geologie und Paläontologie (ebenso falls Referierorgan). Auskunft darüber wird gerne gegeben.